



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Химико-
технологический
институт**

**Е. И. СТЕПАНОВСКИХ
Т. В. ВИНОГРАДОВА
Л. А. БРУСНИЦЫНА**

ИОННЫЕ СИСТЕМЫ: РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ

Учебно-методическое пособие

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

Е. И. Степановских, Т. В. Виноградова, Л. А. Брусницына

ИОННЫЕ СИСТЕМЫ: РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета в качестве
учебно-методического пособия для студентов вуза, обучающихся
по направлениям подготовки 18.03.01 «Химическая технология»,
19.03.01 «Биотехнология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие
процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2018

УДК 544(07)
С794

Рецензенты:

Кафедра управления в кризисных ситуациях Уральского института
Государственной противопожарной службы МЧС России
(начальник кафедры кандидат технических наук,
подполковник внутренней службы А. О. Осипчук);
М. Г. Зуев, доктор химических наук
(Институт химии твердого тела УрО РАН)

Научный редактор
доктор химических наук, профессор В. Ф. Марков
(Уральский федеральный университет)

Степановских, Е. И.

С794 Ионные системы: решение задач : учеб.-метод. пособие /
Е. И. Степановских, Т. В. Виноградова, Л. А. Брусницына ; [науч.
ред. В. Ф. Марков] ; М-во образование и науки Рос. Федерации,
Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. —
220 с.

ISBN 978-5-7996-2316-6

Учебно-методическое пособие содержит теоретический материал по каждой из расчетных работ, подробные примеры решения типовых задач, многовариантные задачи для расчетных работ.

Предназначено для студентов, обучающихся по программе бакалавриата очной и заочной форм обучения.

УДК 544(07)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Для успешного выполнения любых форм самостоятельной работы студентов необходимо продуманное методическое сопровождение и педагогический контроль. Под методическим сопровождением следует понимать как минимум три вида методических пособий:

1. Методические указания по выполнению определенного вида самостоятельной работы студентов.
2. Материалы информационного характера по теоретическому содержанию самостоятельной работы.
3. Материалы справочного характера, способствующие выполнению работы.

Данное учебное пособие разработано для самостоятельной работы студентов, обучающихся по программе бакалавриата по дисциплинам «Физико-химические основы сложных ионных систем», «Экспериментальные исследования сложных химических процессов», «Дополнительные главы физхимии», «Неравновесные явления в сложных химических процессах». Целью создания этого образовательного ресурса является методическая помощь студенту в выполнении расчетных работ по ионным системам.

Пособие включает в себя все перечисленные виды методического сопровождения: теоретическое описание, подробный разбор решения типовых задач по рассмотренному материалу, необходимые для решения справочные данные.

В пособии приведены некоторые примеры из опубликованных ранее учебных пособий, написанных преподавателями кафедры [1,2], использован теоретический материал из общепринятых учебников и учебных пособий, справочников [3–7]. Но большинство примеров и все многовариантные задачи разработаны специально для этого пособия.

1. ИОННЫЕ СИСТЕМЫ

1.1. Общие сведения

Ионные системы — это системы, в составе которых присутствуют ионы. Иногда это системы, целиком состоящие из ионов, иногда это такие системы, где наряду с ионами существуют и нейтральные молекулы.

Системы, в которых находятся ионы, имеют большие отклонения от идеальности. Ионы — это заряженные частицы. Они могут быть одно- и многозарядные, в зависимости от количества недостающих или избыточных электронов. Ионы могут быть просто атомами, а могут быть группой химически связанных атомов. Главная отличительная черта ионов — избыток или недостаток электронов.

Образование ионов возможно в любой среде, но объектом нашего рассмотрения будут ионные системы преимущественно в жидком состоянии.

Ионные растворы или ионные расплавы принято называть электролитами. В 30-х гг. XIX в. Майкл Фарадей впервые отметил возможность диссоциации некоторых веществ в растворах на ионы. Правда, он ошибочно считал, что это происходит под действием электрического поля. Отсюда и термин, им введенный, — электролит, что в переводе с греческого означает «разлагаемый электричеством». Возникшие в результате такого разложения ионы, устремляясь к электродам под действием электростатического взаимодействия, переносят через раствор электрический ток.

Современная химия называет электролитом вещество, которое в растворе или в расплаве, по крайней мере частично, находится в форме заряженных частиц — ионов. Распад электронейтральных молекул на электрически заряженные частицы называется электролитической диссоциацией. Этот процесс может происходить и в отсутствие электрического поля. Условно по поведению

в растворах все вещества делят на *сильные электролиты*, которые существуют в растворе только в виде ионов, они полностью диссоциированы; *слабые электролиты* — это электролиты, которые в не очень разбавленных растворах присутствуют частично в виде ионов, частично в виде недиссоциированных молекул. Термодинамические уравнения для растворов электролитов похожи на соответствующие уравнения для растворов неэлектролитов, но при этом принято рассматривать все виды частиц (в том числе и ионы) как самостоятельные компоненты. В качестве основных законов в растворах электролитов применяют:

- уравнение материального баланса (УМБ) (или балансовые соотношения): число атомов данного типа в изолированной системе неизменно;
- уравнение электронейтральности (УЭН): суммарный заряд однородной жидкой системы, содержащий диссоциированный электролит, равен нулю.

Электролиты бывают ионофорные и ионогенные.

Ионофорные электролиты (или еще их называют истинные электролиты) состоят до растворения из ионов. Например, твердый хлорид натрия представляет собой кристалл, построенный из ионов Na^+ и Cl^- . Переход ионов в раствор происходит в результате взаимодействия их с полярными молекулами растворителя вследствие образования связей между ионами и молекулами растворителя. Под действием электрических полей ионов полярные молекулы растворителя притягиваются ионами, ориентируются около них и, в свою очередь, притягивая ионы к себе, ослабляют связь между ними. За счет энергии сольватации производится работа разведения ионов при растворении.

Это доказано расчетами и подтверждено практикой: энергия кристаллической решетки (а это работа, которую нужно затратить для разрушения решетки, то есть для разведения составляющих ее ионов на бесконечно большое расстояние в вакууме) сопоставима с энергией сольватации (то есть энергией, получаемой при перенесении моля исследуемых ионов из вакуума в данный растворитель).

Итак, если раствор образуется из истинных электролитов, то есть вещества, у которых ионы находятся в узлах кристаллической решетки, то под действием растворителя эти ионы при образовании раствора просто разъединяются. Это электролитическая диссоциация.

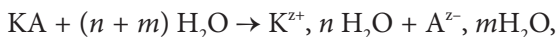
Ионогенные электролиты в чистом виде состоят из недиссоциированных молекул. Если раствор образуется из веществ типа HCl , CH_3OH , то в воде эти вещества гидратируются, причем они реагируют с водой как с основанием (по протолитической теории Бренстеда — Лоури), сопряженным с кислотой — ионом гидроксония H_3O^+ .

Известно, что при растворении в воде газообразного хлористого водорода получается раствор сильного электролита — соляной кислоты. Однако и здесь дело сводится не к диссоциации молекул HCl , а к их химическому взаимодействию с молекулами воды: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$. При этом при взаимодействии протон переходит от молекулы хлористого водорода к молекуле воды, образуя при этом катион гидроксония и анион хлора. Затем образовавшиеся катионы гидроксония и анионы хлора вступают в ион-дипольное взаимодействие с избыточными молекулами воды. Энергия, необходимая для разрыва химической связи между водородом и хлором в молекуле хлористого водорода (а это порядка 430 кДж/моль), компенсируется энергией связи протона с молекулой воды в ионе гидроксония и энергией гидратации ионов гидроксония и хлора.

Вообще говоря, реакцию диссоциации электролита в водной среде, которую обычно представляют в упрощенной форме:



нужно записывать:



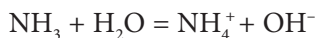
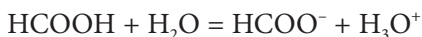
поскольку ионы в растворах электролитов гидратированы молекулами воды (или в неводной среде сольватированы). Именно сольватация обеспечивает устойчивость растворов электролитов, препятствуя агрегации ионов.

По современным представлениям, ионы в растворах могут образовываться в результате протекания следующих типов реакций.

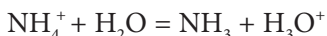
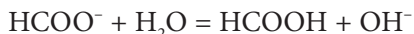
1. Диссоциация молекул растворенных веществ. Эти реакции характерны в основном для водных растворов солей и щелочей, то есть для веществ с ионным типом связи:



2. Взаимодействие молекул растворенного вещества с молекулами растворителя. Эти процессы характерны для растворов слабых кислот и оснований (для веществ с ковалентной полярной связью):



3. Взаимодействие ионов с молекулами растворителя:



Процесс образования ионов по типам реакций (2) и (3) сводится к передаче протонов от одной частицы к другой. Такие реакции называются протолитическими.

Как известно, исторически первой теорией, описывающей свойства ионных систем, была теория электролитической диссоциации. Предпосылками появления этой теории можно считать отмеченные экспериментально факты, подтверждающие отличие растворов электролитов от растворов неэлектролитов. Так, экспериментально найденное понижение давления пара над раствором электролита, по сравнению с чистым растворителем, заметно больше, чем вытекало бы из закона Рауля, который характеризует свойства растворов неэлектролитов. Понижение температуры кристаллизации и повышение температуры кипения над раствором электролита заметно превышают величины, рассчитанные из соответствующих законов, в предположении о недиссоциированной нейтральной молекуле растворенного вещества. Тепловой эффект реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

в разбавленных растворах практически одинаков для разной химической природы кислот и оснований.

1.2. Сольватация ионов

Еще Д. И. Менделеев, подвергая критике теорию Аррениуса, говорил, что нельзя не учитывать взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Причем это взаимодействие оказывает влияние и на вещество, и на растворитель. Рассмотрим такой широко используемый растворитель, как вода. Про воду говорят, что она обладает ближним порядком. Известно, что вода имеет легкодеформируемую кристаллическую структуру, и за счет межмолекулярных водородных связей она образует трехмерную решетку. В ней каждая молекула воды связана с четырьмя соседними и образует приблизительно тетраэдрическую структуру. Если образуется раствор, то ион воздействует на диполи молекул воды и искажает трехмерную решетку. Но сам ион под действием сил электростатического притяжения между ним и диполями воды прочно связывается с ближайшим окружением из молекул воды. При этом меняется структура растворителя, потому что диполи воды деформируются из-за ион-дипольного взаимодействия. Электрическое поле иона оказывает ориентирующее влияние на растворитель. Сольватацией ионов называется окружение иона молекулами растворителя из-за ион-дипольного взаимодействия. Если растворитель — вода, то этот процесс называется гидратацией.

Чем больше концентрация ионов в растворе, тем выше доля растворителя с искаженной трехмерной решеткой. Конечно, также деформируется и ион. В растворе нет просто ионов, все ионы окружены молекулами воды, постоянно меняющимися местами с окружающими молекулами, что обуславливает пространственное передвижение иона и многие свойства ионных растворов, например теплопроводность.

Если на раствор наложить электрическое поле, то будет происходить ориентация движения ионов по полю.

Интересно отметить, что благодаря уплотнению молекул растворителя вокруг иона, процесс гидратации, как правило, сопровождается сжатием раствора, что свидетельствует о существовании больших сил притяжения между ионами и молекулами растворителя. В качестве примера можно привести такие данные. Если растворять один моль NaCl при комнатной температуре в таком количестве воды, чтобы образовался насыщенный раствор, то сумма объемов твердой соли и воды будет больше, чем объем полученного раствора:

$$V_{\text{NaCl, тв}} + V_{\text{H}_2\text{O, ж}} > V_{\text{раств}}.$$

Причем если бы такого уменьшения объема чистой воды мы хотели бы достичь путем сжатия, то понадобилось бы давление около 900 атм.

Число окружающих ион молекул растворителя (воды) называется сольватным (гидратным) числом иона.

От чего будет зависеть, сколько молекул будет окружать ион? Прежде всего от температуры раствора. Гидратное число будет уменьшаться с ростом температуры раствора. Если температуру повысить, то увеличится тепловое движение молекул и часть молекул будет отрываться от гидратной оболочки комплекса «ион — растворитель». Правда, такое же количество молекул будет присоединяться к другому гидратированному иону. В целом можно сказать, что гидратное число относится к статистическим понятиям. Кроме того, гидратное число возрастает с увеличением заряда иона и уменьшением размера иона пропорционально отношению z^2/r^2 . Известно, что ионы с меньшим радиусом гидратируются сильнее, чем ионы, имеющие такой же заряд, но больший размер. Например, в водных растворах при прочих равных условиях подвижность ионов лития почти в два раза меньше, чем подвижность ионов калия.

Установлено, что, помимо электростатического взаимодействия, между ионами и молекулами воды часто возникают такие прочные химические связи, которые приводят к образованию кристаллогидратов. Тут картина взаимодействий дополняется водородными связями. Например, в кристаллогидрате $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

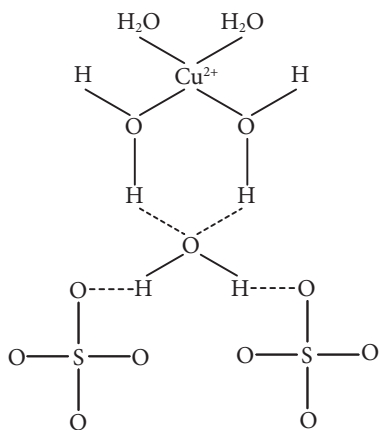


Рис. 1.1. Структура медного купороса

четыре молекулы воды координируются ионом Cu^{2+} , образуя комплексный ион, а пятая молекула воды удерживается в кристалле за счет водородных связей с двумя координируемыми молекулами воды и двумя сульфат-ионами (рис. 1.1). Известно также, что некоторые кристаллогидраты вообще не существуют без молекул воды. Это происходит из-за того, что молекулы воды занимают пустоты между ионами большого размера и этим стабилизируют структуру кристалла. К та-

кого рода кристаллогидратам относятся, например, $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Иногда говорят, что энтальпия сольватации близка по величине энергии кристаллической решетки, но нужно четко понимать, что эти величины имеют противоположные знаки.

Некоторые ученые дают такие определения энтальпии кристаллической решетки и энтальпии сольватации: стандартной мольной энтальпией кристаллической решетки называется изменение энтальпии при образовании одного моля кристаллического ионного соединения из газообразных ионов при стандартных условиях [5].

Энтальпию кристаллической решетки для ионной модели кристалла (типа NaCl) можно приближенно оценить, используя закон Гесса, но это довольно грубое приближение, так как в этой модели не учитывается ковалентность связи и используются свойства ионов в газообразном состоянии, а в кристаллах они несколько иные.

Изменение энтальпии, происходящее при растворении одного моля вещества в определенном растворителе с образованием бесконечно разбавленного раствора, называется энтальпией растворения (теплотой растворения).

Например, если у нас ионный кристалл NaCl, то энтальпия растворения будет равна тепловому эффекту реакции



Общая энтальпия сольватации равна сумме энтальпий сольватации катионов и анионов.

Энергия сольватации — это энергия, которая выделяется при перенесении 1 моля ионов из вакуума в растворитель с образованием бесконечно разбавленного раствора.

Почему именно в бесконечно разбавленный раствор? Это связано в том, что при расчете энергии сольватации трудно учесть электростатическое взаимодействие ионов при введении последующих ионов, поэтому и рассматривается такой раствор, где это взаимодействие можно не учитывать — бесконечно разбавленный. Кроме того, нельзя же ввести только одного типа ионы, например, только катионы. Поэтому обязательно для электронейтральности нужно рассматривать введение и противоположно заряженных ионов. Этим и объясняется рассмотрение именно предельно разбавленного раствора, где силы кулоновского взаимодействия равны нулю.

Для расчета энтальпии сольватации ионов М. Борном была предложена модель, схема которой представлена на рис. 1.2.

М. Борн предложил считать ион шариком радиуса r , заряженным положительно или отрицательно, а растворитель считать сплошной средой (изотропной) с диэлектрической постоянной ϵ_0 .

Ион переносится из вакуума в растворитель в несколько этапов. На первом этапе заряд иона нейтрализуется для того, чтобы затем на втором этапе можно перенести незаряженный шарик в растворитель. На третьем этапе происходит зарядка шарика с образованием исходного иона.

Автор модели полагал, что работа на втором этапе W_2 равна нулю.

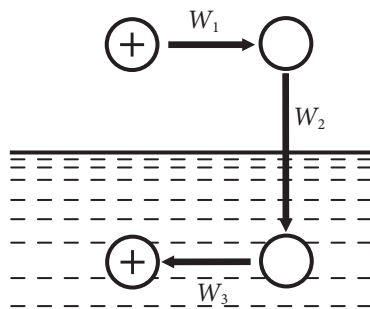


Рис. 1.2. Схема М. Борна

На первом этапе работа разряжения иона радиуса r с зарядом q в вакууме будет равна

$$W_1 = -\frac{q^2}{8\pi r}.$$

Работу заряжения нейтрального шарика до заряда q в растворителе с диэлектрической проницаемостью равной ϵ рассчитывают по формуле:

$$W_3 = -\frac{q^2}{8\pi\epsilon r}.$$

Таким образом, общая работа сольватации для моля вещества будет равна

$$W = -\frac{N_A q^2}{8\pi\epsilon r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right),$$

или с учетом того, что заряд иона (катиона в нашем примере) равен $q = z_+ e$,

$$W = -\frac{N_A z^2 e^2}{8\pi\epsilon r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right).$$

И хотя это уравнение является грубым приближением, поскольку в нем принято много допущений, оно позволяет правильно оценить порядок величины энергии сольватации.

При постоянных давлении и температуре можно заменить работу, осуществляемую при сольватации иона, на энергию Гиббса процесса сольватации, то есть уравнение Борна будет иметь вид:

$$\Delta g_s = -\frac{N_A z^2 e^2}{8\pi\epsilon r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right).$$

Глядя на уравнение, понятно, что с ростом диэлектрической проницаемости среды энергия Гиббса процесса сольватации будет увеличиваться, что должно приводить к увеличению растворимости солей в данном растворителе. Действительно, если сравнить растворимость иодистого калия в метаноле ($\epsilon_{\text{CH}_3\text{OH}} = 32,6$) и воде

($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78,3$), то в метаноле растворяется при 298 К около 15 % соли, а в воде — около 60 %.

Как следует из ранее рассмотренного материала, невозможно экспериментально определить по отдельности энтальпию сольватации отдельных ионов. Например, при растворении соли NaCl нельзя найти отдельно энтальпию сольватации катиона $\Delta h_{s, \text{Na}^+}$ и энтальпию сольватации аниона $\Delta h_{s, \text{Cl}^-}$. Обычно вычисляют энтальпию сольватации всей соли $\Delta h_{s, \text{NaCl}}$ причем считают, что это аддитивная величина:

$$\Delta h_{s, \text{NaCl}} = \Delta h_{s, \text{Na}^+} + \Delta h_{s, \text{Cl}^-}.$$

Справедливость этого уравнения можно доказать расчетом разности энтальпий гидратации солей, в которых общий катион или общий анион. Покажем это:

$$\Delta h_{s, \text{NaF}} - \Delta h_{s, \text{KF}} = 83,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta h_{s, \text{NaCl}} - \Delta h_{s, \text{KCl}} = 83,6 \text{ кДж/моль}.$$

Если расписать эти формулы подробно, то получим:

$$\Delta h_{s, \text{Na}^+} + \Delta h_{s, \text{F}^-} - \Delta h_{s, \text{K}^+} - \Delta h_{s, \text{F}^-} = \Delta h_{s, \text{Na}^+} - \Delta h_{s, \text{K}^+}$$

$$\Delta h_{s, \text{Na}^+} + \Delta h_{s, \text{Cl}^-} - \Delta h_{s, \text{K}^+} - \Delta h_{s, \text{Cl}^-} = \Delta h_{s, \text{Na}^+} - \Delta h_{s, \text{K}^+}.$$

Аналогично можно рассмотреть случаи, когда одинаковы катионы:

$$\Delta h_{s, \text{NaF}} - \Delta h_{s, \text{NaCl}} = 71,06 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta h_{s, \text{KF}} - \Delta h_{s, \text{KCl}} = 71,06 \text{ кДж/моль}.$$

В настоящее время в литературе имеется много моделей для расчета энтальпий гидратации ионов. Но, несмотря на то, что авторы предлагают различные шкалы энтальпий гидратации ионов, все подходы к расчету основаны на каких-либо допущениях, и практически вся информация о гидратации ионов является приближенной.

Считается, что энтальпия сольватации может быть выражена формулой

$$\Delta h_s = \Delta h_{\text{кр}} + \Delta h_{\text{раств}},$$

где Δh_s — энтальпия (теплота) сольватации ионов; $\Delta h_{\text{кр}}$ — мольная энергия кристаллической решетки; $\Delta h_{\text{раств}}$ — мольная энтальпия растворения соли.

Мольная энергия кристаллической решетки равна убыли энергии при образовании решетки из идеальных газов при постоянной температуре. Эта величина обычно равна сотням кДж/моль. Мольная энтальпия растворения может быть и положительной, и отрицательной величиной. Энтальпия растворения зависит и от природы растворителя, и от природы растворенного вещества.

Интегральной энтальпией растворения называют теплоту, которая поглощается или выделяется при растворении какого-либо чистого вещества в чистом растворителе.

Интегральные теплоты растворения зависят от природы электролита, природы растворителя и от концентрации получаемого раствора.

Изменение энергии Гиббса при растворении электролита в растворителе можно рассчитать по формуле:

$$\Delta g_{\text{раств}} = \Delta g_s - \Delta g_{\text{кр}}.$$

Из этой формулы вытекают условия самопроизвольности процесса растворения соли в растворителе. Известно, что условием самопроизвольности протекания процессов при постоянных температуре и давлении является уменьшение энергии Гиббса. Значит, при самопроизвольном процессе должно выполняться неравенство $\Delta g_{\text{раств}} < 0$, то есть чтобы процесс растворения вещества происходил, нужно, чтобы $\Delta g_{\text{сольв}} < \Delta g_{\text{кр}}$. Если $\Delta g_s = \Delta g_{\text{кр}}$, то растворение прекращается.

Как можно вычислить термодинамические характеристики процесса сольватации?

Запишем и проанализируем соотношение между мольной энергией Гиббса процесса растворения и мольной энтальпией растворения:

$$\Delta g_{\text{раств}} = \Delta h_{\text{раств}} - T\Delta s_{\text{раств}}.$$

Для растворов, в виду довольно малой величины энтропии растворения, можно приближенно считать, что

$$\Delta g_{\text{раств}} \cong \Delta h_{\text{раств}}.$$

Это дает нам возможность оценить приближенно изменение энергии Гиббса для процесса сольватации. Непосредственно вычислить энергию Гиббса процесса сольватации и энтальпию сольватации невозможно, поэтому используют ряд приближений. Например, считают, что в водных растворах энтальпии гидратации катионов и анионов одинакового радиуса будут также одинаковы (при схожем характере расположения молекул воды около этих ионов).

Отмечено, что при растворении соединений, распадающихся на ионы, упорядоченность растворителя увеличивается. Об этом свидетельствует уменьшение объема раствора и уменьшение диэлектрической постоянной раствора с увеличением концентрации образующегося раствора электролита. Считается, что эти явления связаны с сольватацией.

Некоторые термодинамические характеристики процесса гидратации приведены в табл. 1.1 [6].

Анализируя данные табл. 1.1, можно сделать вывод о том, что ориентирующее действие ионов из рассмотренных фторидных солей на ближайшие молекулы растворителя увеличивает упорядоченность структуры воды. Об этом свидетельствует отрицательность всех значений энтропий сольватации. Но для других соединений возможны другие зависимости.

Говоря об энтропии сольватации в общем случае, нужно рассматривать величину изменения парциальной мольной энтропии растворителя при образовании раствора, то есть по парциальной мольной энтропии смешения растворителя Δs_1^m :

$$\Delta s_1^m = s_1 - s_1^o,$$

где $s_1 = \left(\frac{\partial S}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2}$ — парциальная мольная энтропия растворителя

в растворе; s_1° — мольная энтропия чистого растворителя.

Таблица 1.1

Термодинамические характеристики процесса гидратации

Электролит	Мольная энтальпия сольватации Δh_s , кДж/моль	Мольная энергия Гиббса сольватации Δg_s , кДж/моль	Мольная энтропия сольватации Δs_s , Дж/(моль · К)
LiF	-1025	-925	-336
NaF	-911	-825	-289
KF	-827	-752	-252
RbF	-806	-730	-255

Парциальная мольная энтропия смешения растворителя будет связана с избыточной парциальной мольной энтропией растворителя

$$\Delta s_1^m = \Delta s_1^{m, \text{ид}} - \Delta s_1^E,$$

где $\Delta s_1^{m, \text{ид}}$ — парциальная мольная энтропия смешения растворителя в идеальном растворе; Δs_1^E — парциальная мольная избыточная энтропия растворителя.

По знаку парциальной мольной избыточной энтропии растворителя в образующемся растворе электролита судят об изменении структуры растворителя в этом растворе. При образовании раствора происходит разрушение структуры чистого растворителя ионами растворяемого вещества, в данном случае ионами электролита.

Если $\Delta s_1^E < 0$, то считается, что структура растворителя в растворе электролита будет более упорядочена, чем в случае, когда растворитель представляет собой чистое вещество.

Если $\Delta s_1^E > 0$, то получается, что упорядочивание структуры растворителя за счет образования сольватов меньше, чем было

ранее в чистом растворителе, то есть оно не компенсирует разрушение структуры растворителя ионами электролита. Получается, что в этом случае упорядочивания структуры растворителя не наблюдается.

Энтальпию сольватации можно оценить по уравнению Борна — Бьеррума

$$\Delta h_s = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right),$$

где $\epsilon = \epsilon'/\epsilon_0$ — относительная (ϵ' — абсолютная) диэлектрическая проницаемость растворителя. Считается, что энтальпия сольватации может быть выражена формулой

$$\Delta h_s = \Delta h_{\text{кр}} + \Delta h_{\text{раств}},$$

где Δh_s — энтальпия (теплота) сольватации ионов; $\Delta h_{\text{кр}}$ — мольная энергия кристаллической решетки; $\Delta h_{\text{раств}}$ — мольная энтальпия растворения соли.

Установлено, что полученная по уравнению Борна энтальпия сольватации обычно превышает (по абсолютной величине) найденное экспериментальным путем значение энтальпии гидратации. Значения экспериментальных энтальпий гидратации некоторых солей приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Экспериментально определенные энтальпии гидратации галогенидов щелочных металлов при 298 К, кДж/моль

Катион соли	Анион соли			
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Li ⁺	1039,7	899,3	868,4	827,9
Na ⁺	925,0	784,6	753,7	713,3
K ⁺	840,8	700,4	669,5	629,0
Rb ⁺	816,2	675,8	644,9	604,4
Cs ⁺	791,9	651,5	620,6	580,1

1.3. Средняя ионная активность и коэффициент активности

Ион-дипольное взаимодействие объяснило образование и устойчивость растворов электролитов. Но чтобы количественно описать свойства этих растворов, надо учитывать также ион-ионное взаимодействие. Ионы в растворе сольватированы. В разбавленных растворах ионы находятся на большом расстоянии друг от друга. Их взаимодействие — электростатическое.

В более концентрированных растворах возможно перекрывание сольватных оболочек, то есть электростатическое взаимодействие ионов усложняется ион-дипольным взаимодействием. Еще сложнее определить тип взаимодействия, когда образуется комплексный ион или недиссоциированная молекула. Всю совокупность взаимодействий можно описать формально, используя вместо концентраций активности ионов. Считаем, что все (не разбирая их природы) виды взаимодействий сводятся к *отклонению активностей от соответствующих концентраций*. При описании свойств реальных растворов сильных электролитов в термодинамические уравнения, справедливые для идеальных растворов, вводят вместо концентрации активность, то есть эффективную концентрацию, учитывающую силы взаимодействия между ионами. Используется *метод активностей* Г. Льюиса.

Запишем выражение для химического потенциала компонента k раствора

$$\mu_k = \mu_k^\circ(p, T) + RT \ln \frac{a}{[a]},$$

где $\mu_k^\circ(p, T)$ — стандартное значение химического потенциала; a_k — активность компонента k раствора; $[a]$ — размерность активности.

Активность компонента (a_k) связана с концентрацией его в растворе (c) следующей формулой

$$a = \gamma c,$$

где γ — коэффициент активности.

Используется несимметричная система стандартных состояний: для растворителя стандартное состояние — это состояние

его в виде чистого вещества. В качестве стандартного состояния для электролита выбирают состояние гипотетического раствора единичной концентрации в определенной шкале при температуре и давлении, равных температуре и давлению исходного раствора.

Очевидно, что нельзя получить раствор, в котором бы содержались ионы только одного знака, в растворе всегда есть ионы противоположного заряда и соблюдается закон электронейтральности. А значит, и нельзя экспериментально определить активность или коэффициент активности отдельно катионов или анионов. Но для практических целей это оказывается и не очень важным, потому что практически во все расчетные выражения входят не активности отдельных ионов, а их произведения типа $a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$. Поэтому для растворов электролитов принято использовать понятия *средней ионной активности*, *среднего ионного коэффициента* и *средней ионной моляльности*.

Найдем связь коэффициента активности и активности всего электролита с соответствующими величинами для ионов.

Будем обозначать индексом k электролит в целом, например МА (NaCl , CaCl_2 и т. д.), индексом i — в общем виде ионы.

Основой для этой связи будет выражение для химического потенциала растворенного вещества

$$\mu_k = \mu_k^\circ(c) + RT \ln \frac{c_k \gamma_k^c}{[c]} = \mu_k^\circ(m) + RT \ln \frac{m_k \gamma_k^m}{[m]}.$$

Пусть электролит вида $\text{M}_{\nu_+} \text{A}_{\nu_-}$, то есть соль, составленная металлом и анионом кислоты, диссоциирует по уравнению



Химический потенциал всего растворенного вещества согласно правилу аддитивности будет равен

$$\mu_{\text{MA}} = \nu_+ \mu_{\text{M}^+} + \nu_- \mu_{\text{A}^-},$$

где μ_{M^+} и μ_{A^-} — химический потенциал катиона и аниона; ν_+ , ν_- — стехиометрические коэффициенты ионов в молекуле вещества.

Подставляя в последнее равенство выражение для химического потенциала, получаем:

$$\begin{aligned} \mu_k^{\circ}(p, T) + RT \ln \frac{a_k}{[a]} = \\ = \nu_+ \mu_{M^+}^{\circ}(p, T) + \nu_+ RT \ln \frac{a_{M^+}}{[a]} + \nu_- \mu_{A^-}^{\circ}(p, T) + \nu_- RT \ln \frac{a_{A^-}}{[a]}. \end{aligned}$$

Поскольку очевидно, что

$$\mu_k^{\circ}(p, T) = \nu_+ \mu_{M^+}^{\circ}(p, T) + \nu_- \mu_{A^-}^{\circ}(p, T),$$

получаем следующие соотношения

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{a_k}{[a]} &= \nu_+ RT \ln \frac{a_{M^+}}{[a]} + \nu_- RT \ln \frac{a_{A^-}}{[a]} \\ \ln \frac{a_k}{[a]} &= \ln \left(\frac{a_{M^+}}{[a]} \right)^{\nu_+} + \ln \left(\frac{a_{A^-}}{[a]} \right)^{\nu_-} \\ a_k &= a_{M^+}^{\nu_+} a_{A^-}^{\nu_-} \quad \text{или} \quad a_k = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}. \end{aligned}$$

Из этого соотношения выводятся понятия средних ионных величин.

Среднюю ионную активность a_{\pm} находят по формуле

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{a_k} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}} \quad \text{или} \quad (a_{\pm})^{\nu_+ + \nu_-} = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}.$$

Кстати, если $\nu_+ = \nu_-$, то электролит называется симметричным. Если $\nu_+ \neq \nu_-$, то электролит называется несимметричным.

Средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} рассчитывают по формуле

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{\gamma} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{\gamma_{M^+}^{\nu_+} \cdot \gamma_{A^-}^{\nu_-}}$$

$$\text{или} \quad (\gamma_{\pm}^c)^{\nu_+ + \nu_-} = \gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-}.$$

Средняя ионная молярность c_{\pm} может быть найдена по формуле

$$c_{\pm} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{c} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{c_{M^+}^{\nu_+} \cdot c_{A^-}^{\nu_-}}.$$

Существуют такие полезные соотношения:

$$a_k = v_+^{v_+} v_-^{v_-} (\gamma_{\pm}^c)^{v_+ + v_-} c^{v_+ + v_-} = v_+^{v_+} v_-^{v_-} (\gamma_{\pm}^c)^v c^v.$$

$$a_{\pm} = \sqrt[v]{a_k} = v_+^{v_+} v_-^{v_-} \sqrt[v]{v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}} \gamma_{\pm}^c c.$$

Средняя ионная активность раствора азотнокислой меди концентрации c может быть найдена

$$a_{\pm} = \sqrt[3]{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{NO}_3}^2} \text{ или } a_{\pm} = \sqrt[3]{2^2 \cdot 1^1} \gamma_{\pm}^c c.$$

Запишем выражение для химического потенциала компонента симметричного раствора электролита

$$\mu_k = \mu_k^{\circ} + RT \ln \frac{m_k \gamma_{\pm}^m}{[m]} = \mu_k^{\circ} + RT \ln \frac{m_k}{[m]} + RT \ln \gamma_{\pm}^m.$$

Из этого уравнения видно, что $\mu_k = \mu_k^{\circ}$ в том случае, если активность, моляльность и коэффициент активности будут равны единице. Это возможно в случае некоторого гипотетического (не существующего реально) раствора. Рассмотрим процесс реализации стандартного состояния раствора электролита.

Его можно представить в виде совокупности нескольких стадий.

1. Реальный раствор при постоянной температуре разбавляется от некоторой концентрации m до состояния предельно разбавленного. Можно предположить, что в таком предельно разбавленном растворе достаточно большое расстояние между ионами и взаимодействием между ними можно пренебречь, получается, что раствор ведет себя как идеальный и коэффициент активности будет равен единице, а средняя ионная активность будет совпадать с моляльностью.

2. Мысленно разрядим ионы с зарядом $z.e$. Это не должно привести к изменению свойств идеального раствора.

3. Полученный гипотетический идеальный раствор, содержащий нейтральные частицы, концентрируем от моляльности практически равной 0 до моляльности $m = 1$ (что соответствует стандартному состоянию).

4. После заряжения частиц в этом растворе до заряда ze мы получаем реальный раствор, характеризующийся химическим потенциалом компонентов μ_k и активностью a_{\pm} .

Для воды выбирается стандартное состояние, соответствующее чистому веществу, при этом мольная доля воды будет равна единице. Получается, что выбор стандартного состояния растворенного вещества и растворителя несимметричен.

Существуют несколько методов определения средних ионных активностей и коэффициентов активностей электролита. Они такие же, как и определение коэффициентов активности для неэлектролитов: по давлению насыщенного пара над раствором, криоскопическим и эбулиоскопическим методами, по растворимости малорастворимых соединений. Основной метод экспериментального определения активности и коэффициента активности — это метод ЭДС. Его мы рассмотрим позже. Главное в том, что определенные разными методами коэффициенты активности совпадают для одного и того же электролита. Это свидетельствует о правильности термодинамического метода описания взаимодействий. Полученные экспериментальные данные привели к установлению некоторых закономерностей. Бренстед обнаружил, что для одно-однозарядных электролитов при концентрациях меньше, чем 0,01 моль/л, в водных растворах выполняется эмпирическое соотношение

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,5\sqrt{c}.$$

Получается, что с увеличением концентрации коэффициент активности убывает. Была также найдена зависимость среднего ионного коэффициента активности от ионной силы раствора.

Дж. Льюис предложил использовать понятие *ионная сила* раствора. Обозначение ионной силы — I . Ионную силу раствора находят по формуле

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i.$$

Если имеем одно-однозарядный электролит, то ионная сила совпадает с концентрацией. Например, для электролита NaCl концентрации c

$$I = \frac{1}{2}(c \cdot 1^2 + c \cdot 1^2) = c.$$

Если электролит другого типа, то ионная сила не равна концентрации. Например, для электролита Na_2SO_4 концентрации c

$$I = \frac{1}{2}(2c \cdot 1^2 + c \cdot 2^2) = 3c.$$

Если в 1 литре воды растворены 0,01 моль K_2SO_4 и 0,1 моль MgCl_2 , то ионная сила равна

$$I = \frac{1}{2}(0,02 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2 + 0,1 \cdot 2^2 + 0,2 \cdot 1^2) = 0,33 \text{ моль/л.}$$

Люисом и Рендаллом была найдена интересная закономерность: *для случая разбавленных растворов коэффициент активности данного сильного электролита равен коэффициенту активности этого электролита во всех растворах с той же ионной силой.*

Понятие ионной силы полезно при сравнении растворов различного состава, так как позволяет учесть электростатическое взаимодействие разноименных ионов. Поскольку электростатическое взаимодействие ионов представляет собой функцию квадрата их заряда, ионная сила является более полезным критерием поведения раствора, чем его концентрация.

Хотя ионную силу нельзя рассматривать как панацею от всех бед, однако с ее помощью можно избежать ошибок, связанных с игнорированием частного взаимодействия между составными частями раствора. При определении ионной силы, так же как и при определении растворимости, приходится прибегать к ряду допущений. При расчете ионной силы мы должны знать главные ионы, присутствующие в растворе. Как и в предыдущем примере, прежде всего следует учесть главные растворенные компоненты. Если путем теоретических или экспериментальных исследований установлено присутствие и других компонентов, их также нужно ввести в расчет значения ионной силы.

Значение коэффициента активности зависит от выбора единиц измерения концентрации электролитов. Средние коэффициенты активности в разных шкалах связаны соотношениями:

$$\gamma_{\pm}^c = \gamma_{\pm}^m \frac{m\rho_1^0}{c}; \gamma_{\pm}^N = \gamma_{\pm}^m \left[(1 + (v_+ + v_-)M_1m) \right].$$

В разбавленных растворах при моляльности меньше 0,1 моль/кг будет наблюдаться примерное равенство моляльности и молярности, и некоторым различием коэффициентов активности в разных концентрационных шкалах пренебрегают, и тогда $\gamma_{\pm}^c = \gamma_{\pm}^m = \gamma_{\pm}^N$.

Фундаментальное уравнение Гиббса для систем, в которых имеются заряженные (r) и незаряженные (l) частицы, можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_{n=1}^{n=r} \mu_n dn_n + \sum_{k=1}^{k=l} \mu_k dn_k \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_{n=1}^{n=r} \mu_n dn_n + \sum_{k=1}^{k=l} \mu_k dn_k \\ dF &= -SdT - pdV + \sum_{n=1}^{n=r} \mu_n dn_n + \sum_{k=1}^{k=l} \mu_k dn_k \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_{n=1}^{n=r} \mu_n dn_n + \sum_{k=1}^{k=l} \mu_k dn_k. \end{aligned}$$

Как следует из анализа этих уравнений, в них появляется слагаемое, отвечающее за свойства заряженных частиц, и в нем появляется химический потенциал μ_n . Это очень важная термодинамическая характеристика ионов в растворах электролитов.

Химический потенциал компонента идеального раствора (в случае незаряженных частиц в этом растворе, то есть в растворе неэлектролита) выражается формулой

$$\mu_k = \mu_k^{\text{ct}}(p, T) + RT \ln N_k.$$

Если раствор не идеальный, а реальный (но это все еще раствор неэлектролита, то есть раствор не содержащий ионов), то выражение становится следующим:

$$\mu_k = \mu_k^{\text{ct}}(p, T) + RT \ln(N_k \gamma_k^N) = \mu_k^{\text{ct}}(p, T) + RT \ln a_k.$$

По аналогии с этим выражением обычно записывают и для компонента раствора электролита, то есть для иона:

$$\mu_n = \mu_n^{\text{ct}}(p, T) + RT \ln a_n.$$

В качестве стандартного состояния обычно выбирают предельно разбавленный раствор, тогда $\mu_n^{ct}(p, T) = \mu_n^\theta(p, T)$.

$\mu_n^\theta(p, T)$ — это стандартный химический потенциал гипотетического предельно разбавленного раствора. Почему гипотетического? Потому что раствор предельно разбавленный, а активность ионов равна единице при любой температуре. Термодинамический подход к ион-ионному взаимодействию в растворах электролитов не раскрывает механизм взаимодействия ионов. И возникает необходимость рассмотреть ион-ионное взаимодействие с точки зрения модельных представлений.

1.4. Основные положения теории Дебая — Хюккеля

Теория Дебая — Хюккеля пытается решить задачу вычисления коэффициентов активности ионов при различных концентрациях электролита. В основе теории лежит уравнение

$$\Delta\mu_i = \mu_i^{\text{реал}} - \mu_i^{\text{ид}} = RT \ln \gamma_i.$$

С одной стороны, параметр $RT \ln \gamma_i$ связан с работой по переносу одного моля ионов из реального в идеальный раствор, с другой — мольное изменение энергии Гиббса (изменение химического потенциала иона) можно вычислить:

$$\Delta\mu_i = \frac{\partial(\Delta G_i)}{\partial n_i}.$$

Как можно вычислить изменение энергии Гиббса? Для этого используют такую модель процесса, которая может быть представлена следующими стадиями.

1. В бесконечно разбавленном растворе ($m \rightarrow 0$) удаляют заряд с ионов. При этом производится работа W_1 , равная

$$W_1 = \int_{z_i e}^0 \Psi_1 dq = \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r_i},$$

где Ψ_1 — потенциал, создаваемый заряженной сферой радиуса r_i ; dq — изменение заряда.

Полученный раствор (бесконечно разбавленный и с незаряженными частицами) обладает свойствами идеального раствора.

2. Теперь раствор концентрируют до моляльности m , причем считают, что при этом тепло ни выделяется, ни поглощается и раствор как бы остается идеальным.

3. На последующей стадии ионы раствора вновь заряжают, и раствор переходит из состояния идеальный в состояние реальный. Совершается работа, которую можно вычислить по формуле:

$$W_2 = \int_0^{z_1 e} \psi_k dq.$$

В эту расчетную формулу входит электростатический потенциал Ψ_k . Это потенциал в токе, где расположен центр выбранного иона, причем этот потенциал создается всеми ионами, находящимися в растворе. Для нахождения этого потенциала было введено представление об ионной атмосфере.

Остановимся на распределении ионов в растворе электролита и природе сил, действующих между ними. Это сложная задача, так как ионы и диполи растворителя находятся в хаотическом тепловом движении, могут образовывать ассоциаты, комплексные соединения.

Если бы теплового движения не было, то ионы располагались бы в растворе примерно так, как в ионном кристалле: каждый катион был бы окружен определенным для данного вида кристаллической решетки числом анионов, а каждый анион — определенным числом катионов.

Условно среди множества ионов можно выбрать один — назвать его центральным и рассматривать как неподвижный. Вблизи этого иона остальные распределяются в зависимости от поля самого иона и от теплового движения. Чем ближе к иону, тем вероятнее, что там будет ион противоположного знака.

Центральный ион окружен ионной атмосферой. На схеме это катион, окруженный анионами. Тепловое движение ионов в ионной атмосфере приводит как бы к размазыванию дискретных зарядов ионов атмосферы, и ионную атмосферу рассматривают уже

как облако размазанного заряда. Плотность заряда уменьшается по мере удаления от центрального иона.

Можно считать так, что снаружи заряженной сферы радиусом r энергия теплового движения больше, чем энергия кулоновского взаимодействия, то есть за пределами сферы движение ионов хаотично. Ионы из ионной атмосферы непрерывно обмениваются своими местами с другими ионами. Все ионы раствора равноценны, каждый из них окружен ионной атмосферой, но в то же время входит в ионную атмосферу другого центрального иона. Энергия взаимодействия ионов в реальном растворе электролита равна суммарному действию ионных атмосфер на центральные ионы. Существуют уравнения, позволяющие рассчитать заряд ионной атмосферы, потенциал ионной атмосферы, радиус ее и суммарную работу сближения двух ионов. Эту работу Дебай и Хюккель соотнесли с поправкой на отклонение свойств раствора электролита от свойств идеального раствора. Конечные уравнения теории Дебая — Хюккеля определяют связь свойств раствора электролита с коэффициентом активности.

Объемная плотность электрического заряда связана с потенциалом ионной атмосферы уравнением Пуассона

$$\frac{d^2\psi_k}{dr^2} + \frac{e}{r} \frac{d\psi_k}{dr} = \frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}.$$

Выводя свою теорию в 1923 году, Дебай и Хюккель сделали ряд допущений:

- электролит полностью диссоциирован. Степень диссоциации равна единице. По этому допущению эту теорию можно использовать только для сильных электролитов или в сильно разбавленных растворах слабых электролитов;
- размерами ионов по сравнению с расстояниями между ними можно пренебречь. По этому допущению эта теория справедлива только для разбавленных растворов;
- из всех возможных сил взаимодействия рассматриваются только кулоновские силы, и учитывается тепловое движение. По этому допущению теорию можно рассматривать только для раз-

бавленных растворов, когда не идет речь об ион-дипольном взаимодействии;

– диэлектрическая проницаемость раствора приравнивается к диэлектрической проницаемости чистого растворителя.

В результате этой теории получены уравнения, связывающие средний ионный коэффициент активности и ионную силу (то есть в конечном счете — концентрацию раствора).

Предельный закон теории Дебая — Хюккеля (или первое приближение) позволяет экспериментально определить величину среднего ионного коэффициента активности:

$$\lg \gamma_{\pm} = -h |z_+ z_-| \sqrt{I},$$

где h — константа, зависящая от диэлектрической проницаемости раствора ϵ и температуры T ; z_+ , z_- — заряды катиона и аниона; I — ионная сила раствора.

Коэффициент пропорциональности h зависит от диэлектрической проницаемости среды и температуры следующим образом

$$h = \frac{e_0^2}{2,3k_B T \cdot 8\pi\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{2 \cdot 10^3 N_A e_0^2}{\epsilon_0 \epsilon k_B T} \right)^{1/2} = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}}.$$

Для водных растворов при разных температурах величина константы h равна:

Температура, К	298	303	313	323
Константа h , $(\text{К}^3 \cdot \text{кг}/\text{моль})^{0,5}$	0,512	0,517	0,528	0,539

Уравнение справедливо до ионной силы 0,01 моль/л.

Если изобразить графически зависимость логарифма среднего ионного коэффициента активности от квадратного корня ионной силы раствора, то согласно закону Дебая — Хюккеля мы должны получить линейную зависимость.

Для вычисления коэффициентов активности отдельных ионов, которые нельзя измерить экспериментально, используют выражение предельного закона в виде

$$\lg \gamma_i = -h z_i^2 \sqrt{I}.$$

$$\lg \gamma_+ = \frac{z_+^2}{|z_+ z_-|} \lg \gamma_{\pm} = \frac{z_+}{|z_-|} \lg \gamma_{\pm} = \frac{v_-}{v_+} \lg \gamma_{\pm}$$

$$\lg \gamma_- = \frac{z_-^2}{|z_+ z_-|} \lg \gamma_{\pm} = \frac{|z_-|}{z_+} \lg \gamma_{\pm} = \frac{v_+}{v_-} \lg \gamma_{\pm}$$

Эти уравнения позволяют рассчитывать коэффициенты активности отдельных ионов их найденных экспериментально значений средних ионных коэффициентов активности.

Второе приближение теории Дебая — Хюккеля выражается следующим уравнением

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}},$$

где a — расстояние наибольшего сближения электрических центров ионов. Параметр a является эмпирическим параметром, его нельзя найти теоретически; B — параметр, зависящий от температуры и диэлектрической проницаемости среды.

Параметр B определяется по формуле:

$$B = \left(\frac{2 \cdot 10^3 (N_A)^2 e_0^2}{\epsilon_0 \epsilon R T} \right)^{1/2} = \frac{5,029 \cdot 10^{11}}{(\epsilon T)^{1/2}} \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-0,5} \cdot \text{кг} \cdot \text{К}^{0,5}.$$

Для водного раствора при 298 К $B = 3,29 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-0,5} \cdot \text{кг}^{0,5} \cdot \text{К}^{0,5}$.

Уравнение второго приближения можно использовать в более широком диапазоне концентраций, чем предельный закон теории, но и это уравнение не объясняет появление минимума на кривой зависимости коэффициента активности от корня квадратного ионной силы раствора.

Если принять расстояние наибольшего сближения равным $a = 0,304 \text{ нм}$, то можно вычислить средние коэффициенты активности по уравнению Гюнтельберга:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

Уравнение справедливо до ионной силы 0,1 моль/л.

Дальнейшее уточнение теории привело к третьему приближению теории Дебая — Хюккеля (Д-Х):

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + CI,$$

где C — постоянный коэффициент, учитывающий уменьшение диэлектрической проницаемости вблизи иона в результате поляризации дипольных молекул растворителя. Это уравнение справедливо до ионной силы 1 моль/л.

Уравнение Харнеда и Оуэна можно использовать до ионной силы раствора, равной 4 моль/л

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + CI + DI^2.$$

Графическое изображение зависимостей логарифма средних ионных коэффициентов активности от корня квадратного ионной силы раствора приведено также на рис. 1.3.

Анализ рис. 1.3 показывает, что теория Дебая — Хюккеля полностью применима только к разбавленным растворам сильных

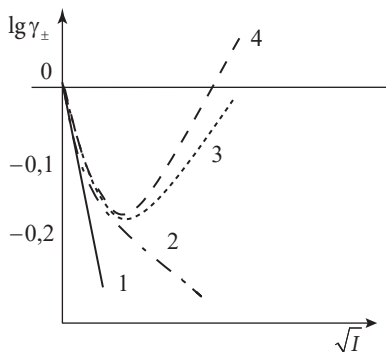


Рис. 1.3. Зависимость среднего ионного коэффициента активности от ионной силы раствора. Линии 1–3 — соответственно первое, второе и третье приближение теории Дебая — Хюккеля; 4 — опытные данные

электролитов. В концентрированных растворах растворитель нельзя рассматривать как континуум (беструктурный диэлектрик), так как практически все молекулы растворителя будут входить в сольватные оболочки ионов. Кроме того, в концентрированных растворах ионы могут образовывать различные ассоциаты.

Но теория широко используется при анализе экспериментальных данных, при изучении электрической проводимости, кинетики химических реакций при участии ионов и электрохимических процессов.

1.5. Примеры решения задач

Пример 1.1. Рассчитайте для ионов Rb^+ и I^- при 298 К энергию Гиббса гидратации по уравнению Борна, энтальпию гидратации по уравнению Борна — Бьеррума и энтропию гидратации, если известно, что относительная диэлектрическая проницаемость воды равна 78,3; температурный коэффициент проницаемости равен $-0,356 \text{ K}^{-1}$. Сравните вычисленное значение энтальпии гидратации с величиной, найденной по термодинамическому циклу с учетом теплоты растворения $\Delta h_{\text{раств, RbI}} = 27,2 \text{ кДж/моль}$, и теплового эффекта кристаллической решетки, равного $\Delta h_{\text{кр, RbI}} = 629,7 \text{ кДж/моль}$. Радиусы ионов рубидия и иода равны соответственно 0,148 и 0,216 нм.

Дано:

$$\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78,3; \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p = -0,356 \text{ K}^{-1};$$

$$\Delta h_{\text{раств}} = 27,2 \text{ кДж/моль}; \Delta h_{\text{кр}} = 629,7 \text{ кДж/моль}$$

$$r_{\text{Rb}^+} = 0,148 \text{ нм}; r_{\text{I}^-} = 0,216 \text{ нм}.$$

$$\text{Найти: } \Delta g_s - ? \Delta h_s - ? \Delta s_s - ?$$

Решение. Энергия Гиббса сольватации иона рассчитывается по формуле Борна

$$\Delta g_s = -\frac{N_A z^2 e^2}{8\pi\epsilon r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right).$$

Для иона рубидия она равна

$$\Delta g_{s, \text{Rb}^+} = -\frac{6,022 \cdot 10^{23} (1,602 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 3,14 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 0,148 \cdot 10^{-9}} \left(1 - \frac{1}{78,3}\right) =$$

$$= -464,9 \text{ кДж/моль.}$$

Для иодидных ионов:

$$\Delta g_{s, \text{I}^-} = -\frac{6,022 \cdot 10^{23} (1,602 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 3,14 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 0,216 \cdot 10^{-9}} \left(1 - \frac{1}{78,3}\right) =$$

$$= -317,6 \text{ кДж/моль.}$$

Энергия сольватации, таким образом, равна

$$\Delta g_{s, \text{RbI}} = \Delta g_{s, \text{Rb}^+} + \Delta g_{s, \text{I}^-} = -464,9 - 317,6 = -782,5 \text{ кДж/моль.}$$

Энтальпию сольватации определяем по уравнению Борна — Бьеррума:

$$\Delta h_s = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right).$$

Для катиона она равна

$$\Delta h_{s, \text{Rb}^+} = -\frac{6,022 \cdot 10^{23} (1,602 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 3,14 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 0,148 \cdot 10^{-9}} \times$$

$$\times \left(1 - \frac{1}{78,3} - \frac{298}{(78,3)^2} (-0,356)\right) = -471,6 \text{ кДж/моль.}$$

Для отрицательно заряженных ионов I^- энтальпия сольватации равна

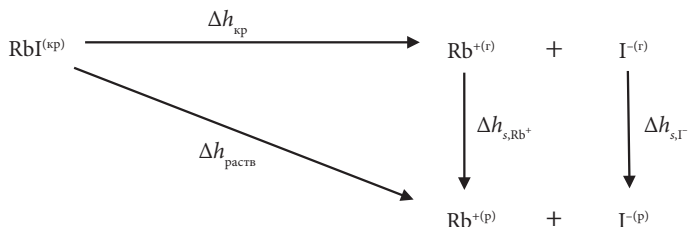
$$\Delta h_{s, \text{I}^-} = -\frac{6,022 \cdot 10^{23} (1,602 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 3,14 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 0,216 \cdot 10^{-9}} \times$$

$$\times \left(1 - \frac{1}{78,3} - \frac{298}{(78,3)^2} (-0,356)\right) = -323,1 \text{ кДж.}$$

Энтропия сольватации — экстенсивное свойство, то есть энтальпию сольватации соли найдем по формуле:

$$\Delta h_{s,\text{RbI}} = \Delta h_{s,\text{Rb}^+} + \Delta h_{s,\text{I}^-} = -471,6 - 323,1 = -794,7 \text{ кДж/моль}.$$

Чтобы сравнить эту величину с той, что найдена из экспериментальных данных по теплотам растворения соли, построим следующий термодинамический цикл:



Расчет по термодинамическому циклу приводит к следующим результатам:

$$\Delta h_{s,\text{RbI}} = \Delta h_{\text{раств}} - \Delta h_{\text{кр}} = 27,2 - 629,7 = -602,5 \text{ кДж/моль}.$$

Полученный результат существенно отличается от результата, вычисленного по модели Борна — Бьеррума, так как там все-таки довольно грубые приближения.

Энтропию сольватации найдем из соотношения

$$\Delta g = \Delta h - T \Delta s.$$

$$\Delta s_{s,\text{RbI}} = \frac{\Delta h_{s,\text{RbI}} - \Delta g_{s,\text{RbI}}}{T}.$$

$$\Delta s_s = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon^2 r_i} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p.$$

Пример 1.2. Вычислите коэффициенты активности и величину рН следующих водных растворов при 298 К:

- 0,01 моль/л HCl;
- 0,01 моль/л HCl при добавлении 0,08 моль/л NaCl;
- 0,01 моль/л HCl при добавлении 0,08 моль/л CaCl₂.

Решение. По определению водородный показатель среды (рН) находится по формуле

$$\text{pH} = -\lg \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{[a]},$$

значит, для решения задачи необходимо в каждом случае найти величину активности ионов водорода.

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \text{ или } a_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\pm}.$$

С учетом теории Д-Х,

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} + h z_i^2 \sqrt{I}$$

а) для 1–1 валентного электролита

$$I = \frac{1}{2}(1^2 c + 1^2 c) = c = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Воспользуемся первым приближением теории Д-Х

$$\lg \gamma_{\pm} = -h z_i^2 \sqrt{I} = -0,512 \cdot |1^2| \sqrt{0,01} = -0,0512$$

$$\gamma_{\pm} = 0,889. \text{ pH} = 2 - \lg 0,889 = 2,0512.$$

б) Найдем величину ионной силы раствора в случае, когда к этому же количеству соляной кислоты добавлено некоторое количество хлорида натрия.

При расчете ионной силы раствора нужно учитывать все ионы в достаточных концентрациях:

$$I = \frac{1}{2}(1^2 \cdot 0,01 + 1^2 \cdot 0,01 + 1^2 \cdot 0,08 + 1^2 \cdot 0,08) = 0,09 \text{ моль/л.}$$

Известно, что при такой ионной силе раствора нельзя использовать предельное приближение теории Д-Х. Поэтому воспользуемся уравнением Гюнтельберга:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0,512 \sqrt{0,09}}{1 + \sqrt{0,09}} = -0,118; \gamma_{\pm} = 0,76$$

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} - \lg \gamma_{\pm} = 2 - \lg 0,76 = 2,118.$$

в) Еще сильнее возрастет ионная сила раствора, если будет вместо хлорида натрия добавлен хлорид кальция.

$$I = \frac{1}{2} (1^2 \cdot 0,01 + 1^2 \cdot 0,01 + 1^2 \cdot 0,16 + 2^2 \cdot 0,08) = 0,25 \text{ моль/л.}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0,512 \sqrt{0,25}}{1 + \sqrt{0,25}} = -0,17; \gamma_{\pm} = 0,68.$$

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 2 + 0,17 = 2,17.$$

Пример 1.3. Имеется зависимость концентрационной константы диссоциации уксусной кислоты от величины ионной силы раствора при 298 К

I , моль/л	0,001	0,002	0,005	0,007	0,01
$K^c \cdot 10^5$	1,89	1,94	2,07	2,13	2,22

Определите значение термодинамической константы диссоциации и значение среднего ионного коэффициента активности для ионной силы, равной 0,005 моль/л.

Решение. Концентрационная константа равновесия или связанная с ней концентрационная константа диссоциации, а вернее ионизации кислоты, будет зависеть от величины ионной силы раствора, в которой она была определена. Это и следует из данных условия задачи.

Современный взгляд на равновесия в растворах электролитов подразумевает учет ион-дипольного и ион-ионного взаимодействия и при рассмотрении поведения слабых электролитов. Константу равновесия реакции электролитической диссоциации электролита НА следует записать так:

$$K^a = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{\gamma_+^c \gamma_-^c}{\gamma_{\text{HA}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}} = K^c (\gamma_{\pm}^c)^2.$$

При анализе полученного выражения учтем то, что отклонения от идеальности в растворе электролита связано с кулоновским взаимодействием, и для нейтральной частицы коэффициент активности будет равен единице.

Возьмем отрицательный десятичный логарифм от выражения константы ионизации

$$pK^a = pK^c - 2\lg\gamma_{\pm}.$$

Чтобы выразить коэффициент активности по теории Д-Х, найдем ионную силу. Для слабого 1–1 валентного электролита (НА)

$$I = \alpha \frac{1}{2} (1^2 c + 1^2 c) = \alpha c,$$

где α — степень электролитической диссоциации.

Используем предельный закон теории Д-Х

$$pK^a = pK^c + 2h\sqrt{\alpha c}.$$

Константа равновесия, выраженная через активности, обычно называется *термодинамической*, а константа равновесия, выраженная через концентрации, называется *кажущейся* или *концентрационной*.

Из последнего выражения, если его преобразовать к виду:

$$pK^c = pK^a - 2h\sqrt{\alpha c},$$

следует, что кажущаяся константа равновесия реакции электролитической диссоциации зависит от концентрации электролита.

Анализ последнего уравнения показывает также, что если изобразить данные условия задачи графически в координатах $pK^c - \sqrt{I}$, то зависимость должна быть линейной (рис. 1.4), а отрезок, отсекаемый на оси ординат, позволит определить величину термодинамической константы диссоциации, поскольку он равен pK^a .

Переводим данные условия в нужный формат (табл. 1.3) и строим график (рис. 1.4):

Таблица 1.3

Данные условия и результаты вычислений

Параметр	Значение				
I , моль/л	0,001	0,002	0,005	0,007	0,01
$K^c \cdot 10^5$	1,89	1,94	2,07	2,13	2,22
\sqrt{I} , (моль/л) ^{0,5}	0,0316	0,0447	0,0707	0,0837	0,1000
$\lg K^c$	–4,725	–4,711	–4,684	–4,671	–4,655

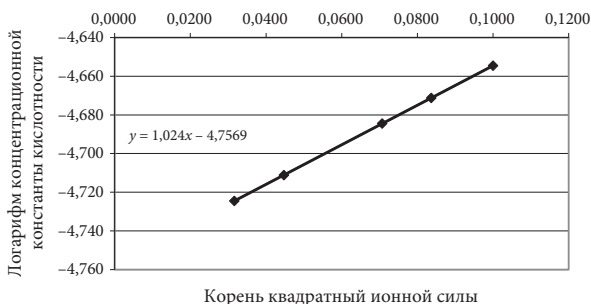


Рис. 1.4. Зависимость pK^a от корня квадратного ионной силы раствора

При компьютерном построении зависимости отрезков, отсекаемый на оси ординат, легко находится из уравнения линии тренда, которая на рис. 1.4 приведена на плоскости рисунка.

Получаем, что $\lg K^a = -4,7569$. Откуда $K^a = 1,7502 \cdot 10^{-5}$.

Для того чтобы найти средний ионный коэффициент активности, нужно воспользоваться соотношением $K^a = K^c (\gamma_{\pm}^c)^2$, из которого следует $\gamma_{\pm}^c = \sqrt{K^a / K^c}$.

Средний ионный коэффициент активности при $I = 0,005$ моль/л равен

$$\gamma_{\pm}^c = \sqrt{1,75/2,07} = 0,9195.$$

Пример 1.4. Вычислите для 0,002 моль/л раствора NaCl средние ионные коэффициенты активности в ацетоне, воде и *N*-метилформамиде при 298 К.

Решение. Уравнение первого приближения теории Д-Х (предельный закон теории) справедливо до ионной силы раствора $\leq 0,01$ моль/л. Для одно-одновалентного электролита, каковым и является хлорид натрия, ионная сила раствора совпадает с концентрацией, поэтому при расчете средних ионных коэффициентов активности можно воспользоваться предельным законом теории Д-Х.

$$\lg \gamma_{\pm} = -h z_i^2 \sqrt{I}.$$

Значение постоянной h нужно вычислить по формуле:

$$h = \frac{e_0^2}{2,3k_B T \cdot 8\pi\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{2 \cdot 10^3 N_A e_0^2}{\epsilon_0\epsilon k_B T} \right)^{1/2} = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}}.$$

Для вычислений потребуется значение диэлектрических проницаемостей ϵ указанных в условии растворителей. Их найдем по справочнику:

- диэлектрическая проницаемость ацетона равна 20,9;
- *N*-метилформамида — 182.

Пример расчета для воды:

$$h = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(78,3 \cdot 298)^{3/2}} = 0,512;$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,512 \sqrt{0,002} = -0,02289; \gamma_{\pm} = 0,9486.$$

Аналогично вычислим средние ионные коэффициенты активности и для других растворителей.

Сгруппируем справочные данные и результаты расчета в табл. 1.4

Таблица 1.4

Данные для расчета и результаты расчета при 298 К

Растворитель	ϵ	$h, (K^3 \cdot \text{кг/моль})^{0,5}$	$\lg \gamma_{\pm}$	γ_{\pm}
Ацетон	20,9	3,71	-0,1659	0,6825
Вода	78,3	0,512	-0,02289	0,9486
<i>N</i> -Метилформаимид	182	0,144	-0,00643	0,9853

Пример 1.5. Вычислите значения средних ионных коэффициентов активности в водном растворе 0,02 моль/л хлорида цинка при температурах 293 и 323 К, если известно, что эффективный диаметр молекулы электролита равен 0,375 нм, а диэлектрическая постоянная воды при этих температурах, равна соответственно 80,1 и 69,7.

Решение. Как следует из анализа данных условия задачи, при ее решении нельзя использовать предельный закон теории Д–Х. Вычислим величину ионной силы раствора:

$$I = \frac{1}{2}(2^2 \cdot 0,02 + 1^2 \cdot 2 \cdot 0,02) = 0,03 \text{ моль/л.}$$

Значения средних ионных коэффициентов активности можно определить по уравнению второго приближения теории Д-Х:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}.$$

Для вычислений нужно предварительно определить значения постоянных h и B при температурах 293 и 323 К по формулам

$$h = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \text{ и } B = \frac{5,029 \cdot 10^{11}}{(\epsilon T)^{1/2}}.$$

Проводим вычисления при 293 К:

$$h = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(80,1 \cdot 293)^{3/2}} = 0,5076 \text{ (К}^3 \cdot \text{кг/моль)}^{0,5}.$$

$$B = \frac{5,029 \cdot 10^{11}}{(80,1 \cdot 293)^{1/2}} = 3,28 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-0,5} \cdot \text{кг}^{0,5} \cdot \text{К}^{0,5}.$$

Вычисляем постоянные при 323 К:

$$h = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(69,7 \cdot 323)^{3/2}} = 0,5390 \text{ (К}^3 \cdot \text{кг/моль)}^{0,5}.$$

$$B = \frac{5,029 \cdot 10^{11}}{(69,7 \cdot 323)^{1/2}} = 3,35 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-0,5} \cdot \text{кг}^{0,5} \cdot \text{К}^{0,5}.$$

Вычисляем средние ионные коэффициенты активности:
При 293 К

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0,5076 \cdot |2 \cdot 1| \sqrt{0,03}}{1 + 0,385 \cdot 10^{-9} \cdot 3,28 \cdot 10^9 \sqrt{0,03}} = -0,1443; \gamma_{\pm} = 0,7173.$$

При 323 К

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0,5390 \cdot |2 \cdot 1| \sqrt{0,03}}{1 + 0,385 \cdot 10^{-9} \cdot 3,35 \cdot 10^9 \sqrt{0,03}} = -0,1526; \gamma_{\pm} = 0,7037.$$

Увеличение температуры приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости, что способствует увеличению постоянных h и B и уменьшению средних ионных коэффициентов активности.

Пример 1.6. Определите величину параметра a в уравнении второго приближения теории Дебая — Хюккеля, используя данные зависимости среднего ионного коэффициента активности водного раствора хлорида натрия от моляльности при 298 К:

m , моль/л	0,001	0,002	0,005	0,010	0,020
γ_{\pm}^m	0,9649	0,9515	0,9273	0,9022	0,8706

Решение. Известно, что ионная сила раствора хлорида натрия будет совпадать с моляльностью, так как это одно-одновалентный электролит:

$$I = m.$$

Для того чтобы решить данную задачу, необходимо преобразовать уравнение второго приближения теории Дебая — Хюккеля к линейному виду. Это можно сделать, если представить его так:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h|z_+z_-|\sqrt{m}}{1 + aB\sqrt{m}};$$

$$-\frac{h|z_+z_-|\sqrt{m}}{\lg \gamma_{\pm}} = 1 + aB\sqrt{m} \text{ или } A = 1 + aB\sqrt{m},$$

где $A = -\frac{h|z_+z_-|\sqrt{m}}{\lg \gamma_{\pm}}.$

Если подставить значения постоянной h в последнее соотношение, то получим зависимость, которая в координатах

$$-\frac{0,512\sqrt{m}}{\lg \gamma_{\pm}}; \sqrt{m} \text{ будет линейной. Причем угловой коэффициент}$$

этой прямолинейной зависимости равен произведению aB . Зная величину коэффициента B при 298 К, можно определить искомую величину параметра a .

Переводим данные условия задачи в формат, необходимый для построения графической зависимости, заполняем табл. 1.5 с исходными данными и результатами расчета и строим график (рис. 1.5).

Таблица 1.5

Данные условия и результаты вычислений

m , моль/л	0,001	0,002	0,005	0,010	0,020
γ_{\pm}^m	0,9649	0,9515	0,9273	0,9022	0,8706
\sqrt{m} , (моль/кг) ^{0,5}	0,0316	0,0447	0,0707	0,100	0,1414
$\lg \gamma_{\pm}^m$	-0,0155	-0,0214	-0,0328	-0,0447	-0,0602
$-0,512\sqrt{m}/\lg \gamma_{\pm}^m$	1,0445	1,0695	1,1036	1,1454	1,2026

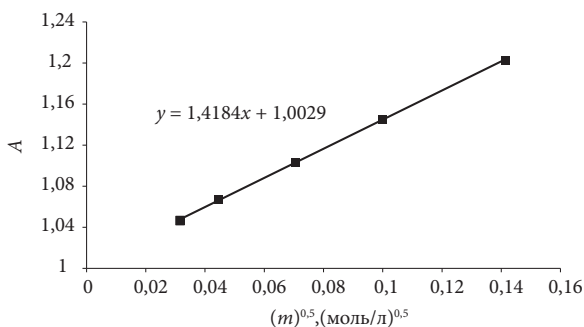


Рис. 1.5. Зависимость A от корня квадратного моляльности

Приведенное на координатной плоскости уравнение линии тренда сразу же показывает, что угловой коэффициент прямой равен $1,4184 \text{ (моль/л)}^{-0,5} \text{ кг}^{0,5}$.

Если построение зависимости производится вручную, то угловой коэффициент прямой найдется как тангенс угла наклона между положительным направлением оси и линией. Тангенс этого угла можно вычислить по координатам двух достаточно удаленных точек, лежащих на линии. Это будет отношение катетов в прямоугольном треугольнике, образованном линиями сетки на графике. На рисунке видно, что строго на линии расположены точки с ко-

ординатами 0,0707; 1,1036 и 0,1414; 1,2026. Отсюда угловой коэффициент равен

$$aB = \frac{1,1036 - 1,2026}{0,0707 - 0,1414} = 1,40.$$

Учитывая значение постоянной B при 298 К, равное

$$B = 3,29 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-0,5} \text{ кг}^{0,5} \cdot \text{К}^{0,5},$$

получаем величину параметра a :

$$a = 1,4184 / 3,29 \cdot 10^9 = 0,431 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

1.6. Многовариантные задачи

Задача 1.1. Рассчитайте для ионов, составляющих соль, указанную в таблице при 298 К энергию Гиббса гидратации ионов по уравнению Борна, энтальпию гидратации ионов по уравнению Борна — Бьеррума и энтропию гидратации ионов. Вычислите энтальпию гидратации соли и сравните ее с экспериментально определенной величиной. Примите, что относительная диэлектрическая проницаемость воды равна 78,3; температурный коэффициент проницаемости равен $-0,356 \text{ К}^{-1}$. Радиусы ионов (по Полингу) приведены в табл. 1.6

Таблица 1.6

Данные для задачи 1.1 по вариантам

Вариант	Соль	Радиус катиона, нм	Радиус аниона, нм	Эмпирическая энтальпия гидратации, кДж/моль
1	LiF	0,060	0,136	–1039,7
2	LiCl	0,060	0,181	–899,3
3	LiBr	0,060	0,218	–868,4
4	LiI	0,060	0,216	–827,9
5	NaF	0,095	0,136	–925,0
6	NaCl	0,095	0,181	–784,6
7	NaBr	0,095	0,218	–753,7

Вариант	Соль	Радиус катиона, нм	Радиус аниона, нм	Эмпирическая энтальпия гидратации, кДж/моль
8	NaI	0,095	0,216	-713,3
9	KF	0,133	0,136	-840,8
10	KCl	0,133	0,181	-700,4
11	KBr	0,133	0,218	-669,5
12	KI	0,133	0,216	-629,0
13	RbF	0,148	0,136	-816,2
14	RbCl	0,148	0,181	-675,8
15	RbBr	0,148	0,218	-644,9
16	RbI	0,148	0,216	-604,4
17	CsF	0,169	0,136	-791,9
18	CsCl	0,169	0,181	-651,5
19	CsBr	0,169	0,218	-620,6
20	CsI	0,169	0,216	-580,1

Задача 1.2. Для электролита, указанного в табл. 1.7, вычислите ионную силу раствора и средний ионный коэффициент активности в водном растворе концентрации m , моль/кг при 298 К.

Таблица 1.7

Данные для задачи 1.2 по вариантам

№	Электролит	m , моль/кг	№	Электролит	m , моль/кг
1	AlCl_3	$1 \cdot 10^{-4}$	11	BaCl_2	$1 \cdot 10^{-3}$
2	CaCl_2	$1 \cdot 10^{-3}$	12	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	$5 \cdot 10^{-4}$
3	MgCl_2	$5 \cdot 10^{-4}$	13	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$1 \cdot 10^{-4}$
4	LaCl_3	$1 \cdot 10^{-4}$	14	FeCl_2	$1 \cdot 10^{-3}$
5	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	$5 \cdot 10^{-4}$	15	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	$5 \cdot 10^{-4}$
6	SnCl_2	$1 \cdot 10^{-3}$	16	LaBr_3	$1 \cdot 10^{-4}$
7	$\text{Al}(\text{ClO}_3)_3$	$1 \cdot 10^{-4}$	17	CuCl_2	$1 \cdot 10^{-3}$
8	Na_2SO_4	$1 \cdot 10^{-3}$	18	LaCl_3	$5 \cdot 10^{-4}$
9	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$1 \cdot 10^{-3}$	19	CaCl_2	$1 \cdot 10^{-4}$
10	BaCl_2	$1 \cdot 10^{-4}$	20	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	$1 \cdot 10^{-3}$

Задача 1.3. По зависимости концентрационной (кажущейся) константы диссоциации K^c кислоты, указанной в табл. 1.8, от ионной силы раствора I , моль/кг при 298 К определите значение термодинамической константы диссоциации и вычислите средний ионный коэффициент активности для каждой концентрации.

Таблица 1.8

№	Параметр	Значение					
1	Акриловая	I , моль/кг	0,001	0,002	0,005	0,007	0,01
		$K^c \cdot 10^5$	5,96	6,14	6,53	6,74	7,00
2	Муравьиная	I , моль/кг	0,001	0,002	0,005	0,007	0,01
		$K^c \cdot 10^4$	1,91	1,97	2,09	2,16	2,24
3	Бензойная	I , моль/кг	0,001	0,002	0,005	0,007	0,01
		$K^c \cdot 10^5$	7,11	7,33	7,80	8,04	8,35
4	Молочная	I , моль/кг	0,001	0,002	0,005	0,007	0,01
		$K^c \cdot 10^4$	1,48	1,52	1,62	1,67	1,73
5	Валериановая	I , моль/кг	0,001	0,002	0,005	0,007	0,01
		$K^c \cdot 10^5$	1,51	1,56	1,65	1,71	1,77
6	Масляная	I , моль/кг	0,001	0,002	0,005	0,007	0,01
		$K^c \cdot 10^5$	1,64	1,69	1,80	1,85	1,92
7	Изомасляная	I , моль/кг	0,001	0,002	0,005	0,007	0,01
		$K^c \cdot 10^5$	1,52	1,57	1,67	1,72	1,78
8	Фенилуксусная	I , моль/кг	0,001	0,002	0,005	0,007	0,01
		$K^c \cdot 10^5$	5,26	5,42	5,77	5,94	6,18
9	Пропионовая	I , моль/кг	0,001	0,002	0,005	0,007	0,01
		$K^c \cdot 10^5$	1,44	1,49	1,58	1,63	1,70
10	dl-Миндальная	I , моль/кг	0,001	0,002	0,005	0,007	0,01
		$K^c \cdot 10^4$	4,20	4,33	4,61	4,75	4,94
11	Гликолевая	I , моль/кг	0,001	0,002	0,005	0,007	0,01
		$K^c \cdot 10^4$	1,59	1,64	1,75	1,80	1,87
12	м-бромбензойная	I , моль/кг	0,001	0,002	0,005	0,007	0,01
		$K^c \cdot 10^4$	1,67	1,72	1,83	1,89	1,96
13	азотистая	I , моль/кг	0,001	0,002	0,005	0,007	0,01
		$K^c \cdot 10^4$	5,50	5,67	6,03	6,21	6,46

№	Параметр	Значение					
		I , моль/кг	0,001	0,002	0,005	0,007	0,01
14	Каприловая	$K^c \cdot 10^5$	1,38	1,42	1,51	1,56	1,62
		I , моль/кг	0,001	0,002	0,005	0,007	0,01
15	<i>m</i> -нитробензойная	$K^c \cdot 10^4$	3,77	3,89	4,14	4,26	4,43
		I , моль/кг	0,001	0,002	0,005	0,007	0,01

Задача 1.4. Вычислить по уравнению теории Дебая — Хюккеля при 298 К средние ионные коэффициенты активности ионов в водном растворе электролита, указанного в табл. 1.9, при концентрациях раствора c_1 и c_2 , если известно, что эффективный диаметр молекулы электролита равен a , нм, а диэлектрическая постоянная воды при этой температуре равна 78,3.

Таблица 1.9

Данные для задачи 1.4 по вариантам

Вариант	Электролит	a , нм	c_1 , моль/л	c_2 , моль/л
1	CaCl ₂	0,52	0,001	0,02
2	CsNO ₃	0,30	0,005	0,02
3	NaCl	0,44	0,001	0,05
4	NaBr	1,05	0,005	0,10
5	MgSO ₄	0,34	0,001	0,02
6	ZnCl ₂	0,375	0,005	0,02
7	Na ₂ SO ₄	0,375	0,001	0,05
8	KCl	0,41	0,005	0,10
9	La ₂ (SO ₄) ₃	0,30	0,001	0,05
10	K ₂ SO ₄	0,30	0,001	0,1
11	CaCl ₂	0,52	0,005	0,1
12	CsNO ₃	0,30	0,001	0,1
13	NaCl	0,44	0,005	0,05
14	NaBr	1,05	0,001	0,05
15	MgSO ₄	0,34	0,005	0,05
16	ZnCl ₂	0,375	0,001	0,10
17	Na ₂ SO ₄	0,375	0,005	0,05
18	KCl	0,41	0,001	0,10

Вариант	Электролит	a , нм	c_1 , моль/л	c_2 , моль/л
19	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	0,30	0,001	0,05
20	K_2SO_4	0,30	0,005	0,05
21	CaCl_2	0,52	0,002	0,05
22	CsNO_3	0,30	0,002	0,10
23	NaCl	0,44	0,002	0,02
24	NaBr	1,05	0,002	0,02
25	MgSO_4	0,34	0,002	0,05
26	ZnCl_2	0,375	0,002	0,10
27	Na_2SO_4	0,375	0,002	0,05
28	KCl	0,41	0,002	0,05
29	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	0,30	0,002	0,10
30	K_2SO_4	0,30	0,002	0,02

Задача 1.5. Вычислить по уравнению теории Дебая — Хюккеля средние ионные коэффициенты активности ионов в 0,02 моль/л водном растворе электролита, указанного в табл. 1.10, при температурах T_1 и T_2 , если известно, что эффективный диаметр молекулы электролита равен a , нм, а диэлектрическая постоянная воды при этих температурах, равна соответственно ϵ_{T_1} и ϵ_{T_2} .

Таблица 1.10

Данные для задачи 1.5 по вариантам

Вариант	Электролит	a , нм	T_1 , К	T_2 , К	ϵ_{T_1}	ϵ_{T_2}
1	CaCl_2	0,52	273	293	87,8	80,1
2	CaCl_2	0,52	273	323	87,8	69,7
3	CaCl_2	0,52	273	353	87,8	60,8
4	CaCl_2	0,52	293	323	80,1	69,7
5	CaCl_2	0,52	293	353	80,1	60,8
6	CaCl_2	0,52	273	298	87,8	78,3
7	CaCl_2	0,52	293	298	80,1	78,3
8	CaCl_2	0,52	298	323	78,3	69,7
9	CaCl_2	0,52	298	353	78,3	60,8

Вариант	Электролит	a , нм	T_1 , К	T_2 , К	ϵ_{T_1}	ϵ_{T_2}
10	ZnCl ₂	0,375	273	293	87,8	80,1
11	ZnCl ₂	0,375	273	323	87,8	69,7
12	ZnCl ₂	0,375	273	353	87,8	60,8
13	ZnCl ₂	0,375	293	323	80,1	69,7
14	ZnCl ₂	0,375	293	353	80,1	60,8
15	ZnCl ₂	0,375	273	298	87,8	78,3
16	ZnCl ₂	0,375	293	298	80,1	78,3
17	ZnCl ₂	0,375	298	323	78,3	69,7
18	ZnCl ₂	0,375	273	293	87,8	80,1
19	ZnCl ₂	0,375	273	323	87,8	69,7
20	K ₂ SO ₄	0,30	273	353	87,8	60,8
21	K ₂ SO ₄	0,30	293	323	80,1	69,7
22	K ₂ SO ₄	0,30	293	353	80,1	60,8
23	K ₂ SO ₄	0,30	273	298	87,8	78,3
24	K ₂ SO ₄	0,30	293	298	80,1	78,3
25	K ₂ SO ₄	0,30	298	323	78,3	69,7

Задача 1.6. По зависимости средних ионных коэффициентов активности электролитов γ_{\pm} от концентрации m , моль/кг (табл. 1.11) определите значение параметра a в уравнении второго приближения теории Дебая — Хюккеля. Сравните со справочными данными.

Таблица 1.11

Данные для задачи 1.6 по вариантам

Вариант	Электролит	Параметр	Значение				
1	CaCl ₂	m , моль/кг	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100
		γ_{\pm}	0,789	0,731	0,558	0,583	0,518
2	NaCl	m , моль/кг	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100
		γ_{\pm}	0,928	0,903	0,872	0,822	0,778
3	NaBr	m , моль/кг	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100
		γ_{\pm}	0,94	0,91	0,89	0,85	0,782

Продолжение табл. 1.11

Вариант	Электролит	Параметр	Значение				
4	ZnCl_2	m , моль/кг	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100
		γ_{\pm}	0,77	0,71	0,64	0,56	0,515
5	Na_2SO_4	m , моль/кг	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100
		γ_{\pm}	0,778	0,714	0,642	0,536	0,445
6	KCl	m , моль/кг	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100
		γ_{\pm}	0,927	0,902	0,869	0,816	0,770
7	CuSO_4	m , моль/кг	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100
		γ_{\pm}	0,573	0,438	0,317	0,217	0,154
8	KI	m , моль/кг	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100
		γ_{\pm}	0,928	0,903	0,872	0,820	0,778
9	HI	m , моль/кг	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100
		γ_{\pm}	0,931	0,908	0,882	0,845	0,818
10	HBr	m , моль/кг	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100
		γ_{\pm}	0,930	0,906	0,879	0,838	0,805
11	BaCl_2	m , моль/кг	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100
		γ_{\pm}	0,774	0,716	0,651	0,564	0,500
12	LaCl_3	m , моль/кг	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100
		γ_{\pm}	0,636	0,560	0,483	0,388	0,314
13	HCl	m , моль/кг	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100
		γ_{\pm}	0,928	0,904	0,875	0,830	0,796
14	KBr	m , моль/кг	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100
		γ_{\pm}	0,927	0,903	0,872	0,822	0,772
15	$\text{Al}(\text{ClO}_3)_3$	m , моль/кг	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100
		γ_{\pm}	0,62	0,53	0,45	0,35	0,30
16	NaCl	m , моль/кг	0,010	0,020	0,050	0,100	0,50
		γ_{\pm}	0,903	0,872	0,822	0,778	0,681
17	NaBr	m , моль/кг	0,010	0,020	0,050	0,100	0,500
		γ_{\pm}	0,91	0,89	0,85	0,782	0,697
18	ZnCl_2	m , моль/кг	0,010	0,020	0,050	0,100	0,20
		γ_{\pm}	0,71	0,64	0,56	0,515	0,462

Вариант	Электролит	Параметр	Значение				
19	Na_2SO_4	m , моль/кг	0,010	0,020	0,050	0,100	0,20
		γ_{\pm}	0,714	0,642	0,536	0,445	0,365
20	KCl	m , моль/кг	0,010	0,020	0,050	0,100	0,50
		γ_{\pm}	0,902	0,869	0,816	0,770	0,649
21	CuSO_4	m , моль/кг	0,010	0,020	0,050	0,100	0,200
		γ_{\pm}	0,438	0,317	0,217	0,154	0,104
22	BaCl_2	m , моль/кг	0,010	0,020	0,050	0,100	0,20
		γ_{\pm}	0,716	0,651	0,564	0,500	0,444
23	HCl	m , моль/кг	0,010	0,020	0,050	0,100	0,50
		γ_{\pm}	0,904	0,875	0,830	0,796	0,757
24	KBr	m , моль/кг	0,010	0,020	0,050	0,100	0,50
		γ_{\pm}	0,903	0,872	0,822	0,772	0,657
25	LaCl_3	m , моль/кг	0,010	0,020	0,050	0,100	0,20
		γ_{\pm}	0,560	0,483	0,388	0,314	0,274

2. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

2.1. Теория электролитической диссоциации

Расчет химических равновесий в ионных системах неразрывно связан с понятиями кислот и оснований. Кислота и основание — это фундаментальные химические понятия, и прежде чем рассмотреть их использование, остановимся на истории развития взглядов на них. Эти понятия появились еще в XVII в., но, конечно же, содержание понятий «кислота» и «основание» со временем постоянно менялось. Роберт Бойль, например, считал, что кислоты — это тела, атомы которых имеют острые выступы (и, соответственно, острый вкус), а основания — это вещества, которые имеют поры (и вязущий вкус). Он также полагал, что, когда выступы кислоты входят в поры основания, происходит реакция нейтрализации. Подобное восприятие кислот и оснований было и у других химиков того времени. Николя Лемери считал, что, когда шипы кислот проникают в поры оснований, они ломаются или притупляются, и кислоты становятся нейтральными солями. В конце XVIII в. французский химик Антуан Лавуазье связывал кислотные свойства с наличием в составе вещества атомов кислорода. Но работы Гемфри Деви и Жозефа Гей-Люссака привели к опровержению такого подхода, так как был открыт целый ряд кислот, не содержащих кислород (например, галогеноводородных). В начале XIX в. благодаря предложению Юстуса Либиха кислотами стали считать вещества, способные к взаимодействию с металлами с выделением водорода, а Йёнс Берцелиус предложил гипотезу, объясняющую кислотно-основные свойства веществ их электрической «дуалистической» природой. Так, к кислотам он относил электроотрицательные оксиды неметаллов и некоторых металлов (например, хрома и др.), а электроположительные оксиды металлов считал основаниями. Кислотность или основность Берцелиусом рассматривается как функциональное, а не абсолютное свойство соединения. Берцели-

ус впервые сделал попытку количественной оценки и предсказания силы кислот и оснований. С появлением теории электролитической диссоциации Сванте Аррениуса возникла возможность описания кислотно-основных свойств исходя из продуктов ионизации электролита. Благодаря работам Вильгельма Оствальда теория получила дальнейшее развитие и возможность математического описания свойств кислот и оснований и первых расчетов ионных равновесий в растворах слабых электролитов.

В начале XX в. американские химики Г. Кэди, Э. Франклин и Ч. Краус создали теорию сольвосистем, распространившую положения теории Аррениуса — Оствальда на все растворители, способные к самодиссоциации.

В основу современных теорий кислот и оснований положены представления Джильберта Льюиса. Имеются также успешные попытки создать обобщенные теории (М. И. Усанович, 1939), но они не нашли широкого применения.

Первая количественная теория растворов была предложена С. Аррениусом в 1884–1889 гг. Это теория электролитической диссоциации.

В отличие от господствовавшего в то время мнения о появлении заряженных частиц в растворе только под действием внешнего электрического поля, в теории Аррениуса утверждалось, что и без внешнего поля молекулы электролита распадаются на ионы, имеющие заряд. Свойств растворов электролитов определяются свойствами ионов. Процесс электролитической диссоциации подчиняется закону действующих масс.

Основные положения теории электролитической диссоциации:

1. Электролиты при растворении в растворителях диссоциируют на ионы.
2. Количественной характеристикой раствора является степень диссоциации α .
3. Значение α зависит при $p, T = \text{const}$ от концентрации растворенного соединения и его природы.
4. Равновесие между ионами и молекулами электролита подчиняется закону действующих масс и характеризуется константой диссоциации.

Аррениус не рассматривал причин электролитической диссоциации, он считал раствор механической смесью ионов и молекул.

В настоящее время термин «константа диссоциации» все еще иногда используется, но он, конечно, устарел и должен быть заменен термином «константа ионизации» или, если мы говорим о кислоте, то термином «константа кислотности», а если об основании, то термином «константа основности». Часто при обозначении константы диссоциации (ионизации, кислотности или основности) еще указывают в верхнем индексе размерность концентрации, подчеркивая тем самым, что это концентрационная константа равновесия. Мы упростим запись и опустим этот индекс, помня, что все константы, используемые нами при расчете ионных равновесий, концентрационные. Форма записи концентраций ионов имеет свои особенности. В нижнем индексе соответствующего символа указывают не только вещество (молекулу, ион), но и знак заряда этой частицы, что усложняет запись, и поэтому пользуются таким приемом: пишут не $c_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{равн}}$, а $[\text{H}_3\text{O}^+]$, то есть квадратные скобки заменяют обозначение того, что это и есть равновесная концентрация данной частицы. Кроме того, учитывая безразмерность используемых в электрохимии констант (константы ионизации, диссоциации, устойчивости и т. д.), в запись константы вводят символ размерности: $[c]$ — единица размерности концентрации (моль/л или моль/м³). Значение константы будет зависеть от выбора размерностей: моль/л или моль/м³. Практически все справочные величины констант получены при выражении концентраций компонентов в молях на литр.

Расчеты ионных равновесий основаны на использовании различных констант: констант ионизации кислоты или основания, констант кислотности или основности, констант гидролиза и т. д. Рассмотрим кратко типы реакций в ионных системах и типы констант, которые описывают то или иное ионное равновесие.

Ионные равновесия в чистой воде характеризуются реакцией автопротолиза воды $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$.

$$\text{Константа равновесия данной реакции } K_{\text{авт}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}.$$

На основе этой константы вводятся следующие константы:

- константа ионизации воды $K_{\text{ион}}$

$$K_{\text{ион}} = K_{\text{авт}} \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[c]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][c]};$$

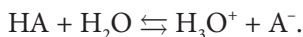
- константа диссоциации воды $K_{\text{д}}$

$$K_{\text{д}} = K_{\text{авт}} \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[c]};$$

- ионное произведение воды K_{w} или $K_{\text{H}_2\text{O}}$

$$K_{\text{w}} = K_{\text{авт}} \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[c]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[c]}.$$

Ионные равновесия в растворе слабой одноосновной кислоты могут быть описаны следующей реакцией



Данная реакция описывается при помощи константы равновесия $K_r = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$.

На основе этой константы равновесия вводятся константы

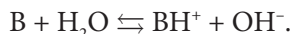
- ионизации слабой кислоты, или константа кислотности $K_{\text{ион}}, K_a$

$$K_a = K_r \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[c]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][c]};$$

- диссоциации $K_{\text{д}}$

$$K_{\text{д}} = K_r \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[c]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][c]}.$$

Ионные равновесия в растворе слабого основания соответствуют уравнению



Константа равновесия этого процесса равна $K_r = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]}$.

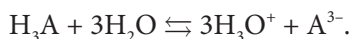
На основе этой реакции вводятся константы:

– ионизации слабого основания $K_{\text{ион}}$, K_b , или константа основности,

$$K_b = K_r \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[c]} = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][c]};$$

– диссоциации слабого основания K_d .

Ионные равновесия в растворе слабой многоосновной кислоты (например, H_3A) можно записать двояко, подразумевая полную ионизацию кислоты по реакции

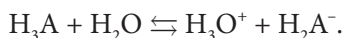


Константа равновесия этого процесса $K_r = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3[\text{A}^{3-}]}{[\text{H}_3\text{A}][\text{H}_2\text{O}]^3}$.

На основе этой константы равновесия вводится полная (общая) константа ионизации кислоты K_a или K_d

$$K_a = K_r \frac{[\text{H}_2\text{O}]^3}{[c]^3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3[\text{A}^{3-}]}{[\text{H}_3\text{A}][c]^3}.$$

С другой стороны, можно рассматривать постепенную ионизацию кислоты (ступенчатую). Ступенчатая ионизация слабой многоосновной кислоты включает в себя несколько этапов. Например, ионизация трехосновной слабой кислоты по первой ступени соответствует уравнению



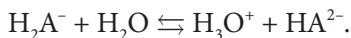
Константа равновесия этой ступени $K_r = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}][\text{H}_2\text{O}]}$. На ос-

нове этой реакции вводится константа ионизации слабой кислоты

по первой ступени, или константа кислотности по первой ступени $K_{a,1}$ или K_1 ,

$$K_{a,1} = K_r \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[c]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}][c]}.$$

Дальнейшая ионизация образовавшегося по первой ступени иона H_2A^- (или ионизации кислоты H_3A по второй ступени) будет протекать по уравнению

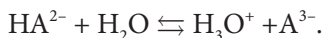


Константа равновесия $K_r = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}^-][\text{H}_2\text{O}]}$. На основе этой ре-

акции вводится константа ионизации слабой кислоты по второй ступени, или константа кислотности по второй ступени $K_{a,2}$ или K_2 ,

$$K_{a,2} = K_r \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[c]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}^-][c]}.$$

Ионизация слабой кислоты по третьей ступени



Константа равновесия $K_r = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{3-}]}{[\text{HA}^{2-}][\text{H}_2\text{O}]}$. На основе этой реак-

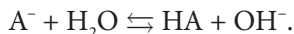
ции вводится константа ионизации слабой кислоты по третьей ступени, или константа кислотности по третьей ступени $K_{a,3}$ или K_3 ,

$$K_{a,3} = K_r \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[c]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{3-}]}{[\text{HA}^{2-}][c]}.$$

Связь между константами: $K_a = K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}$.

Ионные равновесия в водных растворах солей бывают многообразными и зависят от природы соли. Если соль образована сильным основанием и слабой одноосновной кислотой HA , то

образующийся после диссоциации соли анион слабой кислоты гидролизует по реакции:

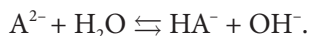


Константа равновесия этой реакции равна $K_r = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]}$.

На основе этой константы равновесия вводится константа гидролиза, или константа основности аниона K_h , $K_{гидр}$,

$$K_h = K_r \frac{[H_2O]}{[c]} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][c]}.$$

Если соль образована сильным основанием и слабой двухосновной кислотой H_2A , то гидролиза образующегося после диссоциации соли аниона может протекать ступенчато. Гидролиз аниона по первой ступени



Константа равновесия этой реакции $K_r = \frac{[HA^-][OH^-]}{[A^{2-}][H_2O]}$. На основе этой константы равновесия вводится константа гидролиза по первой ступени $K_{h,1}$

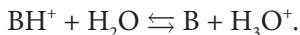
$$K_{h,1} = K_r \frac{[H_2O]}{[c]} = \frac{[HA^-][OH^-]}{[A^{2-}][c]}.$$

Гидролиз аниона по второй ступени: $HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$.

Константа равновесия данной реакции $K_r = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-][H_2O]}$. На основе нее вводится константа гидролиза по второй ступени $K_{h,2}$

$$K_{h,2} = K_r \frac{[H_2O]}{[c]} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-][c]}.$$

Если соль образована сильной кислотой и слабым основанием, то при ее диссоциации в растворе появляется катион слабого основания, который гидролизуеться по реакции



Этот процесс характеризует константа гидролиза, или константа кислотности иона BH^+ ,

$$K_h = K_r \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[c]} = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+][c]}.$$

Рассмотрим применение теории Аррениуса для математического описания ионных равновесий в водном растворе слабого электролита, например слабой одноосновной кислоты HA . При анализе ионных равновесий в растворах слабых кислот и оснований использовалась величина степени электролитической диссоциации

$$\alpha = -\frac{\Delta c_{\text{HA}}}{c_{\text{HA},0}}.$$

Для одноосновной кислоты концентрацию ионов можно связать с концентрацией кислоты и степенью диссоциации:

$$c_i = \alpha c_{\text{HA},0}.$$

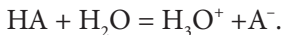
Тогда концентрация непродиссоциированной кислоты будет равна

$$c_{\text{HA}} = c_{\text{HA},0} - \alpha c_{\text{HA},0}.$$

Хотя мы говорим о теории Аррениуса, все-таки лучше записывать уравнение ионных равновесий не как уравнение диссоциации кислоты



а как уравнение ионизации под действием растворителя



Это равновесие было предложено описывать константой равновесия, вернее, выведенной на ее основе константой диссоциации (константой равновесия умноженной на постоянную концентрацию воды):

$$K_d = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}} [c]} = \frac{c_{\text{HA},0} \alpha_{\text{HA}}^2}{(1 - \alpha_{\text{HA}}) [c]}.$$

Эти соотношение принято называть законом разведения Оствальда.

Оно позволяет определить либо константу кислотности, если известна степень диссоциации, либо, наоборот, располагая данными о константах ионизации, найти степень диссоциации. Часто делают предположение о существенно меньшей величине степени диссоциации по сравнению с единицей, тогда уравнения преобразуются к виду:

$$K_a = \frac{c_{\text{HA},0} \alpha_{\text{HA}}^2}{[c]}.$$

Появление теории электролитической диссоциации, несмотря на сразу же появившуюся критику, сыграло очень большую роль. Это была первая количественная теория, которая позволила математически описать равновесия, наблюдаемые в водных растворах. Покажем, как используя теорию Аррениуса, можно рассчитать некоторые характеристики растворов электролитов.

В водном растворе слабой одноосновной кислоты возможно протекание следующих линейно независимых реакций: реакции автопротолиза воды и реакции ионизации слабой кислоты. Реакцию автопротолиза растворителя в расчетах с использованием степени диссоциации не учитывают.

Способ расчета ионного состава через степени диссоциации и степени гидролиза имеет довольно ограниченное применение, так как им трудно воспользоваться для расчета состава сложных систем (растворов многоосновных кислот или оснований или растворов с одновременным протеканием нескольких протолитиче-

ских реакций и т. д.). Метод расчета ионных равновесий с использованием плотности глубины реакции дает больше возможностей для расчета.

Несмотря на явные достоинства теории Аррениуса, она обладала и существенными недостатками, одним из которых являлось игнорирование всякого рода взаимодействий между частицами в растворе электролита.

К несомненным достоинствам теории электролитической диссоциации нужно отнести то, что она имеет хорошо разработанный математический аппарат. К недостаткам, помимо того, что при ее разработке совершенно не учитывается взаимодействие между ионами и между ионами и растворителем, нужно отнести то, что она применима для узкого круга кислот и оснований (в качестве кислоты или основания рассматриваются только молекулы) и неприменима для неводных растворов.

2.2. Протолитическая теория

Большое признание получила протолитическая теория Бренстеда — Лоури. По этой теории, кислотные или основные свойства характерны не только для молекул, но и для других частиц, в том числе для ионов. И кислотно-основные свойства самых разных веществ описываются одним и тем же способом. Протолитическая теория позволяет легко рассчитывать кислотность неводных растворов и прогнозировать влияние растворителя. Недостатком этой теории является лишь невозможность объяснить с ее помощью кислотные свойства молекул, не содержащих атомов водорода.

Теория была предложена практически одновременно (в 1923 г.) датским химиком Иоганесом Бренстедом и английским физико-химиком Томасом Лоури. По этой теории вещества, способные отдавать протон, являются кислотами. Будем обозначать их HA , H_2A , H_3A и т. д. Вещества, способные принимать протон, являются основаниями (будем обозначать B). Кислота и получившееся при отдаче протона основание составляют сопряженную пару.

A^- — анион кислоты, или основание, сопряженное с кислотой HA . BH^+ — катион основания, или кислота, сопряженная с основанием B . Вещества, способные и отдавать и принимать протон, — амфолиты. Растворитель в общем виде обозначается SH .

Основной постулат теории заключается в том, что *проявление кислотных или основных свойств какого-либо вещества возможно при участии другого вещества, с противоположной функцией. Реакция между ними обязательно включает передачу протонов от кислоты к основанию.*

В результате реакции образуются новая кислота и новое основание. Такую реакцию называют протолитической. Ее участниками могут быть любые частицы: и молекулы, и ионы.

Две частицы — кислота HA и основание A , отличающиеся по своему составу на один протон, — образуют *сопряженную протолитическую пару* и могут в рамках протолитической теории рассматриваться как две формы одного и того же вещества. В ходе реакции кислотная форма одной сопряженной пары (HA) реагирует с основной формой (B) другой пары, при этом образуется основание A и кислота HB . Общая схема протолитической реакции:



Например: $CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons CH_3COO^- + NH_4^+$.

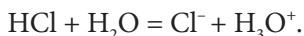
Частный случай протолитической реакции — взаимодействие частиц растворенного вещества с растворителем. Особую роль в протолитических реакциях играют протоны H^+ . Эти ионы очень малы и быстро и легко сольватируются. Считается, что изолированный протон H^+ в растворе не существует. Он сольватируется растворителем, образуя ионы H_3O^+ в воде, $CH_3COOH_2^+$ в безводной уксусной кислоте и т. д. Перенос протона от кислот к основаниям идет не только при прямом столкновении соответствующих частиц, но и по сложному «эстафетному» механизму, в котором участвуют молекулы растворителя. Это объясняет высокую скорость кислотно-основных реакций в растворах. Однако часто в записи уравнений реакций фигурирует именно «голый» протон.

Одним из компонентов протолитической реакции является растворитель. С точки зрения кислотно-основных свойств, растворители можно разделить на три группы:

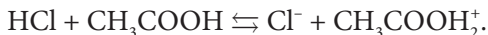
- апротонные растворители, не обладающие ни кислотными, ни основными свойствами — например, углеводороды и их галогенопроизводные: бензол, гексан, хлороформ;
- протофильные растворители, обладающие только основными свойствами: кетоны (ацетон), простые эфиры (диоксан, диэтиловый эфир), третичные амины (пиридин);
- амфипротные растворители, обладающие как кислотными, так и основными свойствами: вода, спирты, карбоновые кислоты, первичные и вторичные амины.

Важнейшая особенность амфипротных растворителей — способность к передаче протона от одной молекулы растворителя к другой: такие процессы, в которых одна молекула растворителя проявляет свойства кислоты, а другая — основания, называются автопротолизом. Катион, образующийся из молекулы растворителя, называется лионий, а анион — лиат.

Поскольку растворитель — активный участник протолитического процесса, от него зависят свойства растворенного вещества. Например, в водном растворе хлороводородная кислота ведет себя как *сильная*, то есть полностью и необратимо протолизующаяся кислота:



В среде растворителя, проявляющего кислотные свойства (*протогенного*), например в среде ледяной уксусной кислоты, HCl ведет себя как *слабая* кислота. Протолиз идет обратимо, устанавливается равновесие:



Таким образом, в рамках протолитической теории никакому веществу нельзя приписывать неизменных кислотно-основных характеристик; нельзя, например, считать, что соляная кислота всегда сильная, а уксусная — всегда слабая. Кислотно-основные свойст-

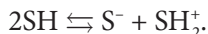
ва одного и того же вещества зависят от того, с чем оно реагирует, в каком растворителе это происходит.

Считается, что чем сильнее выражены кислотные свойства растворителя, тем слабее проявляются в этом растворителе кислотные свойства растворенных веществ и сильнее — их основные свойства.

Если одним из компонентов протолитической пары является сильная кислота, то второй компонент пары не проявляет основных свойств, не влияет на pH раствора. Так, сильной (в водных растворах) кислоте HCl соответствует очень слабое основание — ион Cl⁻. Этот ион не вступает во взаимодействие с молекулами воды, не может «оторвать» от них протон. Значение pH водного раствора NaCl не зависит от концентрации хлор-ионов, оно определяется другим процессом (автопротолизом растворителя). Однако в безводной уксусной кислоте HCl — слабая кислота, в этой среде Cl⁻ действительно является основанием, хотя и слабым.

Приведенные примеры можно обобщить и сформулировать следующее общее правило: чем более сильной кислотой является одна из сопряженных форм, тем более слабым основанием будет в том же растворителе другая.

В среде растворителей, обладающих протолитическими свойствами, происходит *автопротолиз* — перенос протонов от одних молекул растворителя HS к другим. Схематически процесс автопротолиза можно представить так:

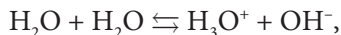


Образующиеся при этом собственные ионы растворителя получили особые названия — *лионий* (SH₂⁺) и *лиат* (S⁻).

Константа автопротолиза растворителя может быть выражена следующим уравнением:

$$K_{\text{HS}} = \frac{[\text{SH}_2^+][\text{S}^-]}{[c]^2}.$$

Процесс автопротолиза, идущий в водных растворах по уравнению:



описывает ионное произведение воды $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$, $\text{p}K_w = 14,00$ (при 298 K). При описании кислотно-основных процессов принимают:

$$K_w = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[c]}.$$

Кислотность растворов принято описывать с помощью введенного С. Серенсеном водородного показателя (pH). Для разбавленных водных растворов, когда активности совпадают с концентрациями:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Водородный показатель в неводных средах: $\text{pH} = -\lg a_{\text{SH}_2^+}$.

Найдем связь между константой кислотности кислоты и константой основности сопряженного с ней основания. Если реакцию записать в виде

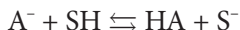


то речь идет о кислоте HA и сопряженным с этой кислотой основанием A^- .

Константа кислотности может быть выражена как

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{SH}_2^+]}{[\text{HA}][c]}.$$

Если рассмотреть реакцию протолитического взаимодействия с водой аниона кислоты (то есть сопряженного с кислотой основания), то получим следующие выражения уравнения взаимодействия и константы основности:



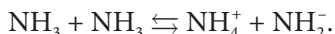
$$K_b = \frac{[S^-][HA]}{[A^-][c]}.$$

Умножение константы кислотности слабой кислоты на константу основности сопряженного с кислотой основания приводит к следующему результату:

$$K_a K_b = \frac{[A^-][SH_2^+]}{[HA][c]} \frac{[S^-][HA]}{[A^-][c]} = \frac{[SH_2^+][S^-]}{[c]^2} = K_{HS}.$$

Протонсодержащие частицы могут быть и кислотами, и основаниями, в зависимости от партнера по кислотно-основному равновесию.

Определение кислот и оснований может быть распространено и на неводные растворители, содержащие водород. Рассмотрим протолитические реакции в жидком аммиаке. Реакция автопротолиза растворителя:



Константа автопротолиза аммиака

$$K_{HS} = \frac{[NH_4^+][NH_2^-]}{[c]^2}.$$

Кислым считается тот раствор в жидком аммиаке, для которого $[NH_4^+] > [NH_2^-]$; основным тот, где $[NH_4^+] < [NH_2^-]$.

Строгая оценка силы кислот и оснований в растворах получается с термодинамической точки зрения.

Константа кислотности (или основности) имеет энтальпийную и энтропийную составляющие. Значение изменения энтальпии при процессе взаимодействия кислоты с растворителем обычно отрицательно, изменение энтропии тоже отрицательно, но настолько мало по величине, что суммарное изменение энергии, в основном Гиббса, отрицательно.

2.3. Принципы расчета ионных равновесий в гомогенных системах

Появление ионов в растворах электролитов обусловлено химическими реакциями с участием молекул растворителя, растворенных веществ и продуктов их взаимодействий (диссоциация нейтральных молекул, взаимодействие нейтральных молекул, приводящее к образованию заряженных частиц, взаимодействие ионов с нейтральными молекулами и т.д.). Совокупность перечисленных процессов приводит к тому, что истинный состав растворов, определяемый концентрациями фактически присутствующих в среде частиц, перестает совпадать с их брутто-составом, рассчитанным по количеству смешиваемых чистых веществ. Равновесие в растворах электролитов устанавливается очень быстро (практически при приготовлении), и его можно описать при помощи законов химического равновесия, причем вместо компонентов, рассматриваемых ранее (нейтральные частицы, способные к выделению в чистом виде), при таких расчетах используют и молекулы и ионы.

Растворы электролитов — это реальные растворы, и между ионами существуют силы взаимодействия, что приводит к необходимости использования вместо концентраций активностей. Все термодинамические соотношения должны быть записаны *через активности* ионов и молекул. Однако у разбавленных растворов электролитов или растворов слабых электролитов для упрощения расчетов можно считать коэффициенты активности ионов равными единице, тогда в законах химического равновесия удобно использовать константу равновесия в *c*-шкале, то есть в шкале мольно-объемных концентраций. В ней концентрации нейтральных молекул, а также заряженных частиц выражаются в молях на литр (моль/л) или в молях на метр в кубе (моль/м³). При анализе жидких растворов принято оперировать не числами молей, а концентрациями, поэтому при расчетах используют формулы не с глубиной химической реакции ξ , а с ее плотностью:

$$x = \frac{\xi}{V},$$

где x — плотность глубины реакции; V — объем системы.

Соотношение между числом молей и глубиной химической реакции

$$n_k = n_{k,0} + \sum_r \nu_{kr} \xi_r.$$

Обычно в растворе наблюдается несколько реакций, каждая из них характеризуется своей глубиной. Вещество k (нейтральная молекула или ион) может одновременно участвовать в разных реакциях. Общая формула связи между начальной концентрацией компонента и ее равновесной концентрацией следующая:

$$c_k = c_{k,0} + \sum_r \nu_{kr} x_r,$$

где стехиометрический коэффициент ν_{kr} берется из уравнения соответствующей химической реакции r для исходных веществ с минусом, для продуктов реакции — с плюсом.

Для того чтобы рассчитать состав какого-либо раствора в условиях равновесия, необходимо:

1) выявить природу всех частиц. Найти по справочникам, какие комплексы и малодиссоциированные соединения могут образовываться; уточнить, возможен ли гидролиз, и т. д., то есть предположительно оценить все возможные реакции и выбрать из них линейно независимые;

2) найти в справочниках константы, характеризующие эти реакции;

3) составить все уравнения связи между концентрациями частиц. Число уравнений должно равняться числу неизвестных, уравнения должны быть линейно независимы.

Кроме уравнений, связывающих концентрации и константы ионизации, для составления системы уравнений удобно использовать уравнение материального баланса и уравнение электронейтральности.

Уравнение материального баланса заключается в следующем: число атомов данного типа в изолированной системе неизменно (закон сохранения массы). Например, известно, что при образовании раствора угольной кислоты и воды (задаваемая при при-

готовлении концентрация кислоты c_0) в растворе (при каком-то определенном pH) могут находиться следующие частицы: H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_3O^+ , OH^- . Балансовое уравнение по аниону кислоты будет иметь вид

$$c_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}].$$

Условие электронейтральности соблюдается для любого электролита: суммарный заряд гомогенной жидкой системы, содержащий диссоциированный электролит, равен нулю, то есть общее число положительных зарядов равно общему числу отрицательных зарядов.

Например, для водного раствора $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, в котором находятся ионы Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_3O^+ , OH^- , уравнение электронейтральности имеет вид

$$2[\text{Ca}^{2+}] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-] = 0.$$

2.4. Особенности расчета ионных равновесий при задаваемом исследователем определенном параметре

Существует несколько способов графического изображения ионных равновесий: распределительные диаграммы, диаграммы Пурбе, концентрационно-логарифмические диаграммы и т. д. Этот материал подробно рассмотрен в изданных на кафедре ранее учебных пособиях [1, 2]. К сожалению, эти пособия в настоящее время труднодоступны для студенческой аудитории, поэтому часть теоретического материала будет здесь повторена.

Рассмотрим распределительные диаграммы. Это графическая зависимость, в которой по оси ординат приводятся долевые концентрации различных форм вещества, а по оси абсцисс — задаваемый нами параметр, от которого эти концентрации зависят. Для кислотно-основных равновесий этот параметр pH. Для процессов комплексообразования — это отрицательный десятичный логарифм концентрации лиганда и т. д.

Распределительная диаграмма — это графический образ, позволяющий оценить распределение различных возможных форм

какого-либо соединения в зависимости от определенного параметра.

При построении распределительных диаграмм делают допущения:

- пренебрегают вкладом реакции автопротолиза воды в общий процесс;
- принимают активности ионных форм равными их концентрациям, то есть пренебрегают силами взаимодействия между ионами и молекулами.

Вводится новое понятие — долевая концентрация частиц вида k ; c_k — концентрация частиц вида k ; c_Σ — так называемая брутто-концентрация, то есть концентрация, задаваемая при приготовлении:

$$\alpha_k = \frac{c_k}{c_\Sigma}.$$

Рассмотрим систему, представляющую собой водный раствор слабой двухосновной кислоты с концентрацией кислоты $c_{\text{H}_2\text{A},0}$.

При равновесии в системе будут одновременно находиться частицы H_2A , HA^- , A^{2-} с концентрациями $[\text{H}_2\text{A}]$, $[\text{HA}^-]$, $[\text{A}^{2-}]$.

Состояние системы можно охарактеризовать величинами долевых концентраций

$$\alpha_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c_{\text{H}_2\text{A},0}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]},$$

$$\alpha_{\text{HA}^-} = \frac{[\text{HA}^-]}{c_{\text{H}_2\text{A},0}} = \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]},$$

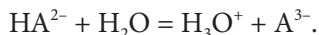
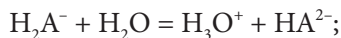
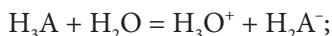
$$\alpha_{\text{A}^{2-}} = \frac{[\text{A}^{2-}]}{c_{\text{H}_2\text{A},0}} = \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]}.$$

Если проанализировать эти формулы, то видно, что в каждой из них имеется по четыре неизвестные величины — долевая концентрация и равновесные концентрации частиц. Но, используя балансовые соотношения и уравнения законов ионных равновесий, можно сократить число неизвестных в каждом соотношении до

двух: долевого концентрации соответствующей частицы и величины концентрации ионов гидроксония. Тогда, задавая известные значения концентрации ионов гидроксония (или, что удобнее, известную величину pH), можно однозначно определить, чему будет равна при этом значении pH долевая концентрация каждой из ионных форм.

Понятие долевых концентраций часто используется при анализе ионных равновесий в водных растворах слабых кислот или слабых оснований, в водных растворах комплексообразователей. Рассмотрим, как можно использовать понятия долевых концентраций для анализа ионных равновесий в водных растворах слабых кислот. Допустим, что растворы близки к идеальным, то есть коэффициенты активности всех ионов равны $\gamma_k = 1$.

Рассмотрим систему, содержащую воду H_2O и H_3A — трехосновную слабую кислоту. В такой системе возможно протекание следующих реакций:



Все реакции обратимы.

В разбавленных водных растворах можно принять равновесную концентрацию воды, равную начальной: $[\text{H}_2\text{O}] = c_{\text{H}_2\text{O},0}$.

Запишем выражения законов ионных равновесий:

$$K_w = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{c}]^2},$$

$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}][\text{c}]},$$

$$K_{a,2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}^-][\text{c}]},$$

$$K_{a,3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{3-}]}{[\text{HA}^{2-}][\text{c}]}.$$

Величина рН задается исследователем, то есть известна концентрация ионов гидроксония $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ и ионов гидроксила $[\text{OH}^-] = K_w 10^{\text{pH}}$. Для описания ионных равновесий в такой системе нужно определить концентрации еще четырех видов частиц: $[\text{H}_3\text{A}]$, $[\text{H}_2\text{A}^-]$, $[\text{HA}^{2-}]$, $[\text{A}^{3-}]$.

Используем уравнение материального баланса:

$$c_{\text{H}_3\text{A},0} = [\text{H}_3\text{A}] + [\text{H}_2\text{A}^-] + [\text{HA}^{2-}] + [\text{A}^{3-}].$$

Далее, опустив для упрощения записи символ размерности из уравнений для констант кислотности, выразим из соответствующих уравнений необходимые нам концентрации.

Концентрацию иона H_2A^- найдем из константы кислотности по первой ступени

$$[\text{H}_2\text{A}^-] = K_{a,1} \frac{[\text{H}_3\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Аналогично находим концентрации остальных ионов

$$[\text{HA}^{2-}] = K_{a,2} \frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = K_{a,1} K_{a,2} \frac{[\text{H}_3\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2},$$

$$[\text{A}^{3-}] = K_{a,3} \frac{[\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = K_{a,1} K_{a,2} K_{a,3} \frac{[\text{H}_3\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}.$$

После подстановки полученных выражений в уравнение материального баланса получим

$$c_{\text{H}_3\text{A},0} = [\text{H}_3\text{A}] \frac{([\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_{a,1}[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a,1}K_{a,2}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3})}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}.$$

Обозначим выражение, стоящее в числителе полученной дроби, $([\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_{a,1}[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a,1}K_{a,2}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}) = \beta_{\text{кис}}$.

Тогда выражение уравнение материального баланса принимает вид

$$c_{\text{H}_3\text{A},0} = [\text{H}_3\text{A}] \frac{\beta_{\text{кис}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}.$$

По определению долевая концентрация нейтральных молекул кислоты будет равна

$$\alpha_{\text{H}_3\text{A}} = \frac{[\text{H}_3\text{A}]}{c_{\text{H}_3\text{A},0}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{\beta_{\text{кис}}}.$$

Долевые концентрации различных ионов можно выразить аналогично тому, как это было сделано для нейтральной молекулы, и тогда получим:

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{H}_2\text{A}^-} &= \frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{c_{\text{H}_3\text{A},0}} = \frac{K_{a,1}[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\beta_{\text{кис}}}; \\ \alpha_{\text{HA}^{2-}} &= \frac{[\text{HA}^{2-}]}{c_{\text{H}_3\text{A},0}} = \frac{K_{a,1}K_{a,2}[\text{H}_3\text{O}^+]}{\beta_{\text{кис}}}; \\ \alpha_{\text{A}^{3-}} &= \frac{[\text{A}^{3-}]}{c_{\text{H}_3\text{A},0}} = \frac{K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}}{\beta_{\text{кис}}}.\end{aligned}$$

Концентрация каждого вида частиц может быть найдена как $A_k = \alpha_k c_{\text{H}_3\text{A},0}$.

В общем виде для любой многоосновной слабой кислоты (H_nA , H_2A , H_3A , $\text{H}_4\text{A} \dots \text{H}_n\text{A}$) получены следующие общие выражения:

$$\beta_{\text{кис}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^n + K_{a,1}[\text{H}_3\text{O}^+]^{n-1} + K_{a,1}K_{a,2}[\text{H}_3\text{O}^+]^{n-2} + \dots + K_{a,1}K_{a,2} \dots K_{a,n}.$$

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{H}_n\text{A}} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^n}{\beta_{\text{кис}}}, \\ \alpha_{\text{H}_{n-1}\text{A}^-} &= \frac{K_{a,1}[\text{H}_3\text{O}^+]^{n-1}}{\beta_{\text{кис}}},\end{aligned}$$

$$\alpha_{\text{H}_{n-2}\text{A}^{2-}} = \frac{K_{a,1} K_{a,2} [\text{H}_3\text{O}^+]^{n-2}}{\beta_{\text{кис}}}.$$

Из этих выражений нетрудно также получить выражения для долевых концентраций в случае одноосновных (НА) или двухосновных (H_2A) слабых кислот.

Так, для одноосновной слабой кислоты, например уксусной (CH_3COOH или HAc), имеем:

$$\beta_{\text{кис}} = [\text{H}_3\text{O}^+] + K_a; \quad \alpha_{\text{HAc}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\beta_{\text{кис}}}; \quad \alpha_{\text{Ac}^-} = \frac{K_a}{\beta_{\text{кис}}}.$$

Для двухосновной угольной кислоты (H_2CO_3) эти выражения имеют вид

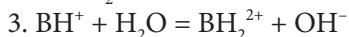
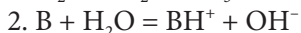
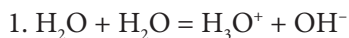
$$\beta_{\text{кис}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+];$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\beta_{\text{кис}}}; \quad \alpha_{\text{HCO}_3^-} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] K_{a,1}}{\beta_{\text{кис}}}; \quad \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_{a,1} K_{a,2}}{\beta_{\text{кис}}}.$$

Обычно изображают графические зависимости долевых концентраций различных форм от величины рН (все формы на одном графике) и получают распределительную диаграмму. Количество линий на диаграмме и их расположение относительно друг друга зависит от природы кислоты, ее основности, а при одинаковой основности кислоты — от соотношения величин ступенчатых констант ионизации между собой. Масштаб по оси абсцисс от 0 до 14 единиц рН; масштаб по оси ординат от 0 до 1. Не нужно брать по оси ординат логарифмический масштаб, где каждое последующее деление оси отличается от предыдущего в 10 раз: 10^{-5} ; 10^{-4} ; 10^{-3} и т. д. Для иллюстрации сказанного далее приведен рис. 2.1 с распределительной диаграммой борной кислоты.

Рассмотрим систему: H_2O и В — слабое основание, подвергающееся ионизации по двум степеням. Концентрация основания при приготовлении раствора $c_{\text{B},0}$.

Запишем линейно независимые реакции, протекающие в этой системе:



Выражения законов ионных равновесий будут следующими:

$$K_w = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[c]^2},$$

$$K_{b,1} = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][c]},$$

$$K_{b,2} = \frac{[\text{BH}_2^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{BH}^+][c]}.$$

Равновесную концентрацию воды можно принять равной начальной: $[\text{H}_2\text{O}] = c_{\text{H}_2\text{O},0}$.

Величина pH задается исследователем, то есть известна концентрация ионов гидроксония $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ и ионов гидроксила $[\text{OH}^-] = K_w 10^{\text{pH}}$. Используем уравнение материального баланса

$$c_{\text{B},0} = [\text{B}] + [\text{BH}^+] + [\text{BH}_2^{2+}].$$

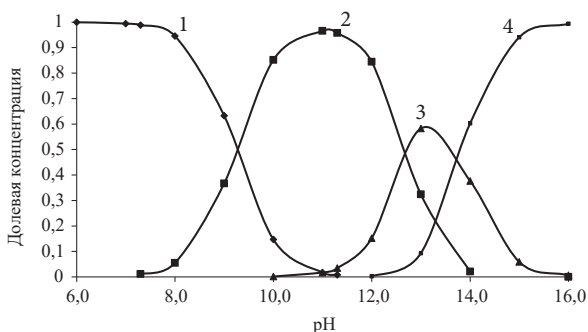


Рис. 2.1. Распределительная диаграмма борной кислоты:

1 — концентрация H_3BO_3 ; 2 — концентрация H_2BO_3^- ;

3 — концентрация HBO_3^{2-} ; 4 — концентрация BO_3^{3-}

Действуя аналогично рассмотренному ранее примеру со слабой кислотой, получим выражения для равновесных концентраций различных ионов:

$$[\text{BH}^+] = K_{b,1} \frac{[\text{B}]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{b,1}[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_w};$$

$$[\text{BH}_2^{2+}] = K_{b,2} \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{b,1}K_{b,2}[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{(K_w)^2}.$$

Подставляя полученные выражения в уравнение материального баланса, получим

$$c_{\text{B},0} = [\text{B}] \frac{(K_w)^2 + K_w K_{b,1} [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{b,1} K_{b,2} [\text{B}] [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{(K_w)^2}.$$

Обозначим

$$\beta_{\text{осн}} = (K_w)^2 + K_w K_{b,1} [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{b,1} K_{b,2} [\text{B}] [\text{H}_3\text{O}^+]^2.$$

Тогда $c_{\text{B},0} = [\text{B}] \frac{\beta_{\text{осн}}}{(K_w)^2}$, а подставляя в определительное выраже-

ние для долевой концентрации нейтральной молекулы слабого основания, получим

$$\alpha_{\text{B}} = \frac{(K_w)^2}{\beta_{\text{осн}}}.$$

Аналогично и для долевых концентраций других ионных форм:

$$\alpha_{\text{BH}^+} = \frac{K_w K_{b,1} [\text{H}_3\text{O}^+]}{\beta_{\text{осн}}},$$

$$\alpha_{\text{BH}_2^{2+}} = \frac{K_{b,1} K_{b,2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\beta_{\text{осн}}}.$$

Концентрацию частиц каждого вида нетрудно найти из соотношений

$$c_B = c_{B,0} \alpha_B; \quad c_{BH^+} = c_{B,0} \alpha_{BH^+}; \quad c_{BH_2^{2+}} = c_{B,0} \alpha_{BH_2^{2+}}.$$

При известных значениях констант ионизации и заданных величинах рН можно рассчитать долевые концентрации и сами концентрации всех видов частиц, присутствующих в растворе. Графические зависимости будут аналогичными тем, что рассматривались в случае растворов слабых кислот.

Кроме зависимости долевых концентраций ионов в растворе от величины рН, часто используют распределительные диаграммы для анализа ионного состава в системах, в которых возможно комплексообразование. Там по оси абсцисс откладывают отрицательный десятичный логарифм концентрации лиганда. Рассмотрим, например, распределительную диаграмму цианидных комплексов кадмия. Известно, что кадмий образует следующие цианидные комплексы: $CdCN^+$; $Cd(CN)_2$; $Cd(CN)_3^-$ и $Cd(CN)_4^{2-}$. Кроме того, при малых концентрациях лиганда в растворе будет находиться кадмий в виде ионов Cd^{2+} . Образование каждого комплекса характеризуется своей константой нестойкости комплекса, через которую можно выразить нужную концентрацию частиц и подставить затем ее в уравнение материального баланса. После выражения долевых концентраций всех форм, в которых может находиться кадмий и расчета их в зависимости от концентрации лиганда, можно построить распределительную диаграмму (рис. 2.2).

Рассматриваемый метод носит достаточно условный характер, так как вместо активностей используются концентрации компонентов. Не оговаривается способ задания разных значений рН. Для задания нужного значения рН необходимо введение в систему сильной кислоты ($pH < 7$) или щелочи ($pH > 7$). В силу этого концентрации ионов в растворе будут достаточно большими и коэффициенты активности не будут равны единице. Однако для предварительного анализа многих систем этот метод очень полезен и нагляден.

Такого типа распределительные диаграммы полезны при термодинамических расчетах в сложных системах, содержащих раз-

личные ионы, способных к комплексообразованию, а также для практической работы с водными растворами сложного состава.

2.5. Особенности расчета гетерогенных ионных равновесий

Привычный способ расчета ионных равновесий через плотность глубины химической реакции в данных равновесиях несколько видоизменен. Обычно главной целью всех расчетов является нахождение растворимости малорастворимого соединения, поэтому именно растворимость и выступает в качестве переменной, при помощи которой записывают имеющиеся законы.

Некоторые химические соединения при смешении с водой не полностью переходят в жидкий раствор, а частично остаются в виде твердой фазы. Процесс растворения можно описать при помощи реакции, имеющей плотность глубины реакции x_1 :



Максимальное количество вещества, которое при данных условиях может раствориться (то есть перейти из твердой фазы в жид-

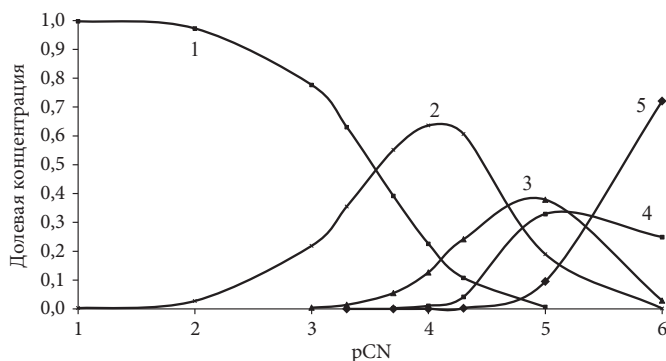
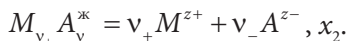


Рис. 2.2. Распределительная диаграмма цианидных водных растворов Cd(II): 1 — концентрация $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$; 2 — концентрация $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$; 3 — концентрация $\text{Cd}(\text{CN})_2$; 4 — концентрация иона $\text{Cd}(\text{CN})^+$; 5 — концентрация свободных ионов Cd^{2+}

кую) в единице объема или в единице массы растворителя, называется растворимостью s_k , то есть плотность глубины первой реакции и есть растворимость. Растворимость можно выражать

$$\text{как } s_k^c = \frac{n_k}{V}, s_k^p = \frac{m_k}{V} \text{ или } s_k^d = \frac{n_k}{m_1}.$$

Часть компонента, перешедшего в раствор, может диссоциировать на ионы по реакции:

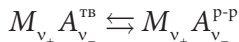


Если какое-либо соединение малорастворимо в воде, то при его растворении устанавливается гетерогенное равновесие между чистым твердым веществом и раствором малорастворимого соединения в воде. Жидкая фаза называется насыщенным раствором малорастворимого соединения, а в качестве характеристики растворимости служит концентрация насыщенного раствора.

В предельно разбавленном растворе, каким является насыщенный раствор малорастворимого соединения, диссоциация протекает до конца. В приближенных расчетах обычно не учитывается возможность вступления ионов в дальнейшие реакции гидролиза, комплексообразования. При точных расчетах эта возможность обязательно учитывается.

Суммируя два процесса, протекающих в насыщенном растворе малорастворимого соединения:

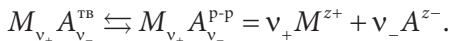
процесс растворения малорастворимого соединения



и процесс полной диссоциации растворенной части на ионы



получаем, что в водном растворе устанавливается равновесие.



Часто среднюю часть этого выражения опускают, и тогда оно имеет вид

$$M_{v_+ A_{v_-}^{TB}} = v_+ M^{z+} + v_- A^{z-}.$$

Принято равновесие характеризовать особой константой — произведением растворимости, или *произведением активностей*:

$$\text{ПР}_{M_{v_+} A_{v_-}} = L_k = \frac{a_{M^{z+}}^{v_+} a_{A^{z-}}^{v_-}}{[c]^v},$$

где v_+ , v_- — коэффициенты, показывающие, сколько ионов каждого вида входит в молекулу малорастворимого соединения; $a_{M^{z+}}$, $a_{A^{z-}}$ — активности ионов.

Активности ионов могут изменяться, а их произведение всегда постоянно (при $T = \text{const}$). Активность иона (например, катиона) может быть найдена как произведение концентрации этого иона c_+ на коэффициент активности γ_+ :

$$a_+ = c_+ \gamma_+.$$

Несмотря на то, что для экспериментального определения коэффициентов активности существует много различных прямых и косвенных методов, все они позволяют определить лишь средне-ионный коэффициент активности γ_{\pm} .

Запишем выражение произведения растворимости через концентрации

$$L_k = \frac{[M^{z+}]^{v_+} [A^{z-}]^{v_-}}{[c]^v} \gamma_{\pm}^v,$$

где $v = v_+ + v_-$.

Концентрацию иона можно связать с концентрацией растворенного в воде компонента $k(c_k^{\text{ж}})$: $c_i = v_i s_k$,

$$[M^{z+}] = v_+ s_k;$$

$$[A^{z-}] = v_- s_k.$$

Подстановка этих выражений в выражение для произведения растворимости дает

$$L_k = \frac{v_+^{v+} v_-^{v-} s_k^v}{[c]^v} \gamma_{\pm}^v.$$

В полученное выражение входит средний ионный коэффициент активности, который, согласно теории Дебая — Хюккеля, зависит от ионной силы раствора, температуры и других факторов.

Часто при расчетах растворимости малорастворимого соединения можно сделать некоторые допущения и существенно упростить расчет. Например, можно перейти от формы записи произведения растворимости через активности к записи через концентрации, если возможно предположить, что в данном растворе силы взаимодействия между ионами невелики и коэффициент активности близок к единице. Это может быть в следующих случаях:

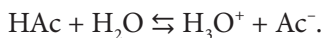
- когда рассматривается растворимость соединения в чистой воде;
- когда рассматривается растворимость соединения в растворе электролита, но концентрация последнего очень мала.

Во всех иных случаях необходимо учитывать коэффициенты активности, определяемые по тем ионам, вклад которых в ионную силу бывает очень значительным.

2.6. Примеры решения задач

Пример 2.1. Имеется водный раствор уксусной кислоты, концентрация которой 0,01 моль/л. Константа ионизации кислоты равна $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Найти степень диссоциации и величину pH.

Решение. Реакция ионизации слабой кислоты может быть записана так:



Закон химического равновесия для реакции ионизации слабой кислоты:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}][c]}.$$

Выразим все равновесные концентрации частиц через степень электролитической диссоциации

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha c_{\text{HAc},0}; [\text{HAc}] = c_{\text{HAc},0} - \alpha c_{\text{HAc},0}; [\text{Ac}^-] = \alpha c_{\text{HAc},0}.$$

Теперь закон ионных равновесий будет иметь вид:

$$K_a = \frac{\alpha^2 c_{\text{HAc},0}}{(1-\alpha)[c]}.$$

Найдем степень электролитической диссоциации, решая квадратное уравнение

$$\alpha^2 c_{\text{HAc},0} + K_a \alpha - K_a = 0$$

$$\alpha_{1,2} = \frac{-K_a \pm \sqrt{(K_a)^2 + 4c_{\text{HAc},0}K_a}}{2c_{\text{HAc},0}}.$$

Очевидно, что по смыслу подойдет лишь один положительный корень, следовательно, уравнение будет таким

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{(K_a)^2 + 4c_{\text{HAc},0}K_a}}{2c_{\text{HAc},0}}.$$

Далее нужно подставить правильно все значения и вычислить степень диссоциации.

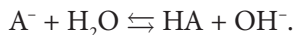
$$\alpha = \frac{-1,75 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1,75)^2 \cdot 10^{-10} + 4 \cdot 0,01 \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot 0,01} = 0,041.$$

Значит, концентрация ионов гидроксония равна $[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha c_{\text{HAc},0} = 0,041 \cdot 0,01 = 4,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а величина рН равна $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,387$.

Рассмотрим пример использования степени гидролиза для расчета равновесий в растворе соли слабой кислоты и сильного основания.

Пример 2.2. Имеется водный раствор соли NaA, где A^- — анион слабой кислоты HA (это может быть муравьиная, уксусная, пропионовая и т. д. кислоты). Найти концентрации всех видов частиц в растворе.

Как известно, гидролизуются в данном случае анион и реакция гидролиза может быть записана следующим уравнением:



Учитывая постоянную равновесную концентрацию воды, можно ввести новую константу — константу гидролиза:

$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-][c]}.$$

Если по аналогии со степенью электролитической диссоциации ввести степень гидролиза h (то есть долю ионов, подвергшихся гидролизу) и выразить через нее все равновесные концентрации частиц, то получим следующие балансовые соотношения:

$$[\text{A}^-] = c_0(1 - h); [\text{OH}^-] = [\text{HA}] = c_0 h.$$

Теперь уравнение константы гидролиза запишется в виде

$$K_h = \frac{h^2 c_0}{(1 - h)[c]}.$$

Если рассчитать константу гидролиза через справочные величины, а затем рассчитать степень гидролиза, то легко найти и концентрации всех частиц, находящихся в растворе.

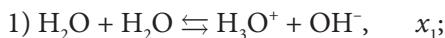
Рассмотрим, как можно найти величину константы гидролиза. Для этого преобразуем выражение константы гидролиза, умножив на единицу, которую представим в виде $[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_3\text{O}^+]$.

$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-][c]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{K_{a,\text{HAc}}}.$$

Теперь можно найти степень гидролиза по справочным данным, а по балансовым соотношениям — концентрации всех видов частиц.

Пример 2.3. Имеется водный раствор бензойной кислоты концентрации 0,01 моль/л. Константа ионизации кислоты $K_a = 6,14 \cdot 10^{-5}$. Найти концентрации всех ионов в данном растворе, используя плотность глубины реакции.

Решение. В водном растворе бензойной кислоты (обозначим ее в общем виде HA) возможно протекание следующих линейно независимых реакций: реакции автопротолиза воды и протолитической реакции бензойной кислоты с водой:



Запишем закон химического равновесия для реакции ионизации слабой кислоты:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][c]}.$$

Выразим все равновесные концентрации частиц через глубины двух линейно независимых реакций:

$$[\text{H}_2\text{O}] = c_{\text{H}_2\text{O},0} - 2x_1 - x_2; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = x_1 + x_2;$$

$$[\text{OH}^-] = x_1; \quad [\text{HA}] = c_{\text{HA},0} - x_2; \quad [\text{A}^-] = x_2.$$

Подставив их в выражения для константы ионизации и ионного произведения воды, получим

$$\begin{cases} K_a = \frac{(x_1 + x_2)x_2}{(c_{\text{HA},0} - x_2)[c]}; \\ K_w [c]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = (x_1 + x_2)x_2. \end{cases}$$

Решая уравнения совместно, можно определить глубины обеих реакций, а затем и все равновесные концентрации.

Систему можно упростить, если в уравнениях там, где стоит алгебраическая сумма, пренебречь меньшим слагаемым, например, если $x_1 \ll x_2$, то уравнения системы преобразуются к виду

$$\begin{cases} K_a = \frac{x_2^2}{(c_{\text{HA},0} - x_2)[c]}; \\ K_w [c]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = x_2 x_1. \end{cases}$$

В результате решения системы получим

$$x_2 = 7,53 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, x_1 = 2,47 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}.$$

$$\text{pH} = -\lg \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{[a]} = -\lg \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{[c]} \gamma_{\pm}^c. \text{ Принимая } \gamma_{\pm}^c = 1, \text{ получим}$$

$$\text{pH} = -\lg \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{[c]} = -\lg(x_1 + x_2) = -\lg x_2 = 3,12.$$

Данный результат показывает, что сделанное ранее допущение о том, что $x_1 \ll x_2$, верное. Как правило, пренебречь плотностью глубины одной реакции можно, если существует значительная разница между константами равновесия, характеризующими реакции. Кроме того, такое пренебрежение возможно, если концентрация кислоты (основания или соли) не менее 10^{-4} моль/л. Обычно после предварительного расчета при сделанном допущении анализируют полученные данные и, если результат противоречит допущению, делают другой более точный расчет.

Более сложные расчеты получаются, если в водных растворах присутствуют слабые двухосновные кислоты или основания. Примеры расчетов приведены в некоторых учебных пособиях, например в работе [1].

Пример 2.4. Рассчитать концентрации всех видов частиц в водном растворе винной кислоты ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) концентрации 0,01 моль/л. Справочные данные: $K_{a,1} = 1,05 \cdot 10^{-3}$; $K_{a,2} = 1,57 \cdot 10^{-5}$; $K_w = 0,68 \cdot 10^{-14}$.

Решение. Если обозначить винную кислоту в общем виде как H_2A , однозарядный анион $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ как HA^- , а двухзарядный анион $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ как A^{2-} , то уравнения реакций будут



Равновесные концентрации отдельных видов частиц через плотности глубин этих реакций выражаются следующим образом:

$$[\text{H}_2\text{O}] = c_{\text{H}_2\text{O},0} - 2x_1 - x_2 - x_3 = c_{\text{H}_2\text{O},0};$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x_1 + x_2 + x_3;$$

$$[\text{OH}^-] = x_1; [\text{H}_2\text{A}] = c_{\text{H}_2\text{A},0} - x_2;$$

$$[\text{HA}^-] = x_2 - x_3; [\text{A}^{2-}] = x_3.$$

Сравнивая величину ионного произведения воды с константами ионизации, допустим, что $x_1 \ll x_2$ и x_3 . Тогда выражения для констант ионизации можно записать следующим образом:

$$\begin{cases} K_{a,1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}][c]} = \frac{(x_2 + x_3)(x_2 - x_3)}{(c_{\text{H}_2\text{A},0} - x_2)[c]}, \\ K_{a,2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-][c]} = \frac{(x_2 + x_3)x_3}{(x_2 - x_3)[c]}. \end{cases}$$

Для нахождения плотностей глубин реакций нужно решить систему уравнений, а затем по балансовым соотношениям найти концентрации всех видов частиц.

Расчет значительно упрощается, если, несмотря на то, что константы ступенчатой ионизации винной кислоты отличаются незначительно, допустить, что $x_3 \ll x_2$. При этом допущении выражения для констант ионизации примут вид

$$K_{a,1} = \frac{x_2^2}{(c_{\text{H}_2\text{A},0} - x_2)[c]} = 1,05 \cdot 10^{-3},$$

$$K_{a,2} = \frac{x_2 x_3}{x_2 [c]} = \frac{x_3}{[c]} = 1,57 \cdot 10^{-5}.$$

Из выражения для константы ионизации кислоты по первой ступени находим плотность глубины второй реакции $x_2 = 2,76 \cdot 10^{-3}$ моль/л. По найденным значениям плотностей глубин реакций рассчитываем равновесные концентрации отдельных видов частиц в водном растворе винной кислоты, используя выражения балансовых соотношений:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x_2 + x_3 = 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = c_{\text{H}_2\text{A},0} - x_2 = 0,724 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$[\text{HA}^-] = x_2 - x_3 = 2,74 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; [\text{A}^{2-}] = x_3 = 1,57 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{0,68 \cdot 10^{-14}}{2,78 \cdot 10^{-3}} = 2,45 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}.$$

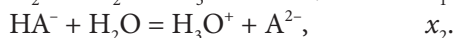
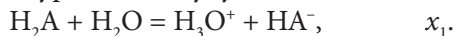
Для проверки сделанного допущения ($x_3 \ll x_2$) рассчитаем величины $K_{a,1}$ и $K_{a,2}$, используя найденные значения равновесных концентраций компонентов и получим:

$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}][c]} = \frac{2,78 \cdot 10^{-3} \cdot 2,74 \cdot 10^{-3}}{0,724 \cdot 10^{-2}} = 1,05 \cdot 10^{-3}.$$

$$K_{a,2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-][c]} = \frac{2,78 \cdot 10^{-3} \cdot 1,57 \cdot 10^{-5}}{2,74 \cdot 10^{-3}} = 1,59 \cdot 10^{-5}.$$

Расчетные значения констант ионизации близки к справочным значениям, следовательно, сделанное предположение ($x_3 \ll x_2$) вполне допустимо для данной системы.

Следует отметить, что можно упростить решение системы и в случае, когда константы ионизации различаются не так существенно. Например, рассмотрим расчет ионных равновесий в водном растворе слабой двухосновной глутаровой кислоты $C_5H_8O_4$ концентрации 0,01 моль/л. Справочные данные: $K_{a,1} = 4,54 \cdot 10^{-5}$; $K_{a,2} = 5,35 \cdot 10^{-6}$. Как видно из анализа справочных данных, константы ионизации различаются всего на порядок. Для простоты сразу примем, что реакцией автопротолиза будем пренебрегать. Тогда наши уравнения будут иметь вид:



Равновесные концентрации отдельных видов частиц через плотности глубин этих реакций выражаются следующим образом:

$$[H_3O^+] = x_1 + x_2; [H_2A] = c_{H_2A,0} - x_1; [HA^-] = x_1 - x_2; [A^{2-}] = x_2.$$

$$K_{a,1} = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{[H_2A][c]} = \frac{(x_1 + x_2)(x_1 - x_2)}{(c_{H_2A,0} - x_1)[c]},$$

$$K_{a,2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-][c]} = \frac{(x_1 + x_2)x_2}{(x_1 - x_2)[c]}.$$

Из последнего уравнения можно выразить плотность глубины первой реакции и, проанализировав полученное выражение, сделать важные для решения выводы:

$$x_1 = \frac{x_2^2 + K_{a,2}x_2}{K_{a,2} - x_2}.$$

Величина плотности глубины реакции не может быть отрицательной величиной, а, следовательно, плотность глубины второй реакции (то есть ионизации по второй ступени) должна быть меньше, чем $K_{a,2}$.

Проведя преобразования, получим:

$$x_1^2 + K_{a,1}x_1 - (K_{a,1}c_{\text{H}_2\text{A},0} + x_2^2) = 0.$$

Сравнивая величины, стоящие в скобке этого уравнения, учитывая маленькую величину плотности глубины второй стадии ионизации, можно в случае не слишком маленьких концентраций кислоты (более, чем 10^{-4} моль/л) это уравнение записать следующим образом:

$$x_1^2 + K_{a,1}x_1 - K_{a,1}c_{\text{H}_2\text{A},0} = 0.$$

Его решение можно представить далее:

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{-K_{a,1} + \sqrt{(K_{a,1})^2 + 4K_{a,1}c_{\text{H}_2\text{A},0}}}{2} = \\ &= \frac{-4,54 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(4,54 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 4,54 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01}}{2} = \\ &= \frac{-4,54 \cdot 10^{-5} + 1,35 \cdot 10^{-3}}{2} = 0,65 \cdot 10^{-3} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Для нахождения плотности глубины второй стадии реакции ионизации воспользуемся квадратным уравнением

$$\begin{aligned} x_2^2 + (K_{a,2} + x_1)x_2 - K_{a,2}x_1 &= 0 \\ x_2 &= \frac{-(K_{a,2} + x_1) + \sqrt{(K_{a,2} + x_1)^2 + 4K_{a,2}x_1}}{2} = \\ &= \frac{-(5,35 \cdot 10^{-6} + 6,5 \cdot 10^{-4}) + \sqrt{(5,35 \cdot 10^{-6} + 6,5 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 5,35 \cdot 10^{-6} \cdot 6,5 \cdot 10^{-4}}}{2} = \\ &= \frac{-6,554 \cdot 10^{-4} + 6,659 \cdot 10^{-4}}{2} = 5,26 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x_1 + x_2 = 6,55 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л; } [\text{H}_2\text{A}] = c_{\text{H}_2\text{A},0} - x_1 = 9,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$[\text{HA}^-] = x_1 - x_2 = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л; } [\text{A}^{2-}] = x_2 = 5,26 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Если и в этом случае сразу пренебречь плотностью глубины второй стадии по сравнению с плотностью глубины первой стадии, то получим:

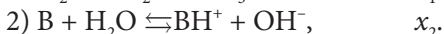
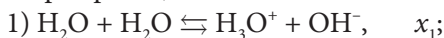
$$K_{a,1} = \frac{x_1^2}{(c_{\text{H}_2\text{A},0} - x_1)[c]} = 4,54 \cdot 10^{-5},$$

$$K_{a,2} = \frac{x_1 x_2}{x_1 [c]} = \frac{x_2}{[c]} = 5,35 \cdot 10^{-6}.$$

Решение этой простой системы дает следующие результаты: $x_1 = 6,51 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $x_2 = 5,35 \cdot 10^{-6}$ моль/л, что довольно близко к точному решению.

Пример 2.5. Какое значение водородного показателя будет наблюдаться в 0,1 моль/л водном растворе этаноламина $\text{C}_2\text{H}_7\text{ON}$, если при 298 К его константа основности равна $3,17 \cdot 10^{-5}$?

Решение. Обозначим этаноламин через В и, учитывая, что он относится к слабым основаниям, запишем возможные в водных растворах реакции:



Константа основности имеет следующий вид:

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][c]}.$$

Выразим концентрации всех видов частиц в растворе через плотности глубин реакций:

$$[\text{H}_2\text{O}] = c_{\text{H}_2\text{O},0} - 2x_1 - x_2; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = x_1; \quad [\text{OH}^-] = x_1 + x_2;$$

$$[\text{B}] = c_{\text{B},0} - x_2; \quad [\text{BH}^+] = x_2.$$

Решим систему уравнений:

$$\begin{cases} K_b = \frac{x_2(x_1 + x_2)}{(c_{\text{B},0} - x_2)[c]}, \\ K_w [c]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = (x_1 + x_2)x_1. \end{cases}$$

Допуская, что $x_1 \ll x_2$, получим более простую систему:

$$\begin{cases} K_b = \frac{x_2^2}{(c_{B,0} - x_2)[c]} = 3,17 \cdot 10^{-5}, \\ K_w [c]^2 = x_2 x_1. \end{cases}$$

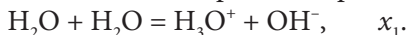
Решая систему уравнений, получим следующие значения плотностей глубин реакций, моль/л: $x_1 = 5,68 \cdot 10^{-12}$, $x_2 = 1,76 \cdot 10^{-3}$.

Значение величины водородного показателя: $\text{pH} = -\lg x_1 = 11,24$.

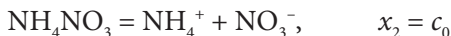
Пример 2.6. Определить концентрацию всех видов частиц в 0,1 М водном растворе азотнокислого аммония NH_4NO_3 .

Решение. Азотнокислый аммоний — это соль слабого основания NH_4OH (или $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и сильной азотной кислоты. В водном растворе этой соли протекают следующие реакции:

1. Реакция автопротолиза растворителя — воды



2. Реакция диссоциация сильного электролита — соли



3. Реакция протолитического взаимодействия катиона слабого основания с водой — реакция гидролиза



При установившемся в системе равновесии балансовые уравнения имеют следующий вид:

$$[\text{H}_2\text{O}] = c_{\text{H}_2\text{O},0}; [\text{NH}_3] = x_3; [\text{H}_3\text{O}^+] = x_1 + x_3; [\text{OH}^-] = x_1;$$

$$[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0; [\text{NO}_3^-] = c_0; [\text{NH}_4^+] = c_0 - x_3.$$

Ионные равновесия, существующие в системе, можно описать законами ионных равновесий. Для расчета равновесных концентраций компонентов надо решить систему уравнений:

$$\begin{cases} K_w = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[c]^2} = \frac{(x_1 + x_3)x_1}{[c]^2}, \\ K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+][c]} = \frac{(x_1 + x_3)x_3}{(c_0 - x_3)[c]}. \end{cases}$$

Как известно, катион NH_4^+ является кислотой, и константа гидролиза катиона может также называться константой кислотности катиона, то есть справедливо соотношение $K_{a,\text{NH}_4^+} = K_h$.

С другой стороны, известно, что $K_{a,\text{NH}_4^+} = \frac{K_w}{K_{b,\text{NH}_3}}$. Получаем в результате расчета, что константа гидролиза равна

$$K_h = \frac{K_w}{K_{b,\text{NH}_3}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,77 \cdot 10^{-5}} = 5,65 \cdot 10^{-10}.$$

Величина константы гидролиза катиона — величина довольно большая, по сравнению с величиной ионного произведения воды, то плотностью глубины реакции автопротолиза по сравнению с плотностью реакции гидролиза можно пренебречь $x_3 \gg x_1$, тогда система уравнений упрощается:

$$\begin{cases} K_h = \frac{x_3^2}{(c_0 - x_3)[c]}, \\ K_w = \frac{x_3 x_1}{[c]^2}. \end{cases}$$

Определив значения плотностей глубин реакций, по балансовым соотношениям легко вычислить концентрации всех частиц, находящихся в растворе.

Пример 2.7. Расчет ионных равновесий в водных растворах солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями. Например, рассмотрим водный раствор уксуснокислого калия концентрации c_0 . Запишем реакции, протекающие в этой системе:

1. $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, x_1 .
2. $\text{CH}_3\text{COOK} = \text{K}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$, $x_2 = c_0$.
3. $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, x_3 .

Балансовые уравнения будут иметь вид

$$[\text{H}_2\text{O}] = c_{\text{H}_2\text{O},0}; [\text{CH}_3\text{COOH}] = x_3; [\text{H}_3\text{O}^+] = x_1; [\text{OH}^-] = x_1 + x_3;$$

$$[\text{CH}_3\text{COOK}] = 0; [\text{K}^+] = c_0; [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_0 - x_3.$$

Для расчета концентраций всех компонентов надо решить систему уравнений:

$$\begin{cases} K_w = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[c]^2} = \frac{(x_1 + x_3)x_1}{[c]^2}, \\ K_{b, \text{CH}_3\text{COO}^-} = K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][c]} = \frac{(x_1 + x_3)x_3}{(c_0 - x_3)[c]}. \end{cases}$$

Поскольку константа гидролиза соли много больше ионного произведения воды $K_{b, \text{CH}_3\text{COO}^-} = K_h = \frac{K_w}{K_{a, \text{CH}_3\text{COOH}}} \gg K_w$, то плотность глубины реакции гидролиза много больше плотности глубины реакции автопротолиза $x_3 \gg x_1$, и последней (в выражениях, содержащих алгебраическую сумму, включающую в том числе x_1) можно пренебречь.

Тогда расчеты упрощаются:

$$K_h = \frac{x_3^2}{(c_0 - x_3)[c]},$$

отсюда легко вычислить плотность глубины третьей реакции.

Пример 2.8. Расчет ионных равновесий в водных растворах солей, образованных слабыми кислотами и слабыми основаниями. К ним относятся такие соли, как $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN , HCOONH_4 . Рассмотрим в качестве примера водный раствор NH_4A (A^- — анион слабой одноосновной кислоты).

Уравнения реакций, возможных в такой системе:

1. $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, x_1 .
2. $\text{NH}_4\text{A} = \text{NH}_4^+ + \text{A}^-$, $x_2 = c_0$.
3. $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, x_3 .
4. $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HA} + \text{OH}^-$, x_4 .

Запишем балансовые уравнения:

$$[\text{H}_2\text{O}] = c_{\text{H}_2\text{O},0}; [\text{HA}] = x_4; [\text{H}_3\text{O}^+] = x_1 + x_3; [\text{OH}^-] = x_1 + x_4;$$

$$[\text{NH}_4^+] = c_0 - x_3; [\text{A}^-] = c_0 - x_4; [\text{NH}_3] = x_3.$$

Составим систему уравнений:

$$\begin{cases} K_w^c = \frac{(x_1 + x_3)(x_1 + x_4)}{[c]^2}, \\ K_{a, \text{NH}_4^+} = \frac{(x_1 + x_3)x_3}{(c_0 - x_3)[c]}, \\ K_{b, \text{A}^-} = \frac{(x_1 + x_4)x_4}{(c_0 - x_4)[c]}. \end{cases}$$

Решив систему этих уравнений, можно найти плотности глутин всех трех реакций, а затем по балансовым уравнениям — и все концентрации. При концентрации соли $c_0 \geq 10^{-2}$ моль/л можно сделать допущение, что $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ значительно меньше концентраций всех остальных видов частиц.

Из условия электронейтральности $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$ при сделанном допущении следует

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{A}^-], \text{ или } c_0 - x_3 = c_0 - x_4, \text{ или } x_3 = x_4 = x.$$

Тогда выражения для констант кислотности и основности имеют вид

$$K_{a, \text{NH}_4^+} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]x}{(c_0 - x)[c]},$$

$$K_{b, \text{A}^-} = \frac{c_{\text{OH}^-} x}{(c_0 - x)[c]}.$$

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]x}{(c_0 - x)[c]}.$$

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{K_w x [c]}{(c_0 - x) [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Преобразовав два последних выражения, получим

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_w [c]^2},$$

отсюда $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w \frac{K_a [c]^2}{K_b}}$.

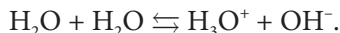
Из последнего выражения видно, что концентрация ионов гидроксония зависит только от соотношения констант кислотности слабой кислоты и констант основности слабого основания, ионы которых входят в состав молекулы соли, и не зависит от концентрации соли.

Для уксуснокислого аммония $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$, $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

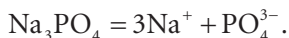
Значит, $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w [c]^2} = 10^{-7}$ моль/л, среда нейтральная.

Пример 2.9 [2]. Найти значение величины рН 0,1 моль/л раствора тринатрийфосфата.

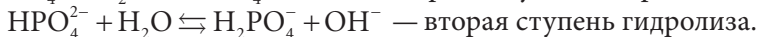
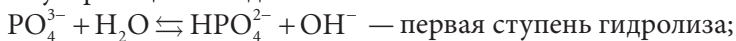
Решение. В водном растворе идет реакция автопротолиза воды:



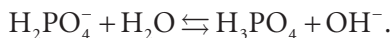
Тринатрийфосфат полностью диссоциирует на ионы:



Анионы подвергаются гидролизу, то есть вступают в протолитическую реакцию с водой:



Возможна и третья ступень гидролиза.



Как показывают приведенные в [1] расчеты, гидролиз по второй ступени (а тем более по третьей ступени) практически не идет.

Действительно, на первой ступени гидролиза образуется достаточно большое количество гидроксил-ионов, и они подавляют протекание реакции гидролиза по второй ступени.

Следовательно, из всех возможных реакций нужно рассматривать три:



Выразим равновесные концентрации участников реакции через плотности глубин реакций.

$$[\text{PO}_4^{3-}] = x_1 - x_2 = c_0 - x_2; \quad [\text{H}_2\text{O}] = c_{\text{H}_2\text{O}, \dots, 0} - x_2 - 2x_3;$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = x_2; \quad [\text{OH}^-] = x_2 + x_3; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = x_3.$$

Делаем допущение, что $x_3 \ll x_2$. Тогда выражение для константы основности иона PO_4^{3-} (или константы гидролиза) будет иметь вид

$$K_b = K_h = \frac{x_2^2}{(c_0 - x_2)[c]}.$$

Это первое уравнение системы, а второе

$$K_w[c]^2 = x_2x_3.$$

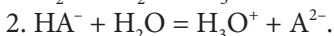
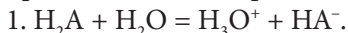
При решении системы уравнений получили:

$$x_2 = 2,44 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}, \quad x_3 = 4,13 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}, \quad \text{pH} = -\lg x_3 = 12,38.$$

Пример 2.10. Построить распределительную диаграмму для угольной кислоты H_2CO_3 .

Решение. Запишем уравнения ионных равновесий, наблюдаемые в водных растворах угольной кислоты H_2CO_3 (для простоты имеет смысл обозначить кислоту как H_2A).

Уравнения ионных равновесий и выражения законов

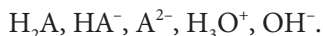


А законы ионных равновесий имеют следующий вид

$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad K_{a,2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}.$$

При построении распределительных диаграмм рассматриваются ионные равновесия без учета реакции автопротолиза воды.

В водном растворе присутствуют следующие частицы:



Выражения для долевых концентраций заряженных частиц и незаряженных молекул равны

$$\alpha_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c_\Sigma}; \quad \alpha_{\text{HA}^-} = \frac{[\text{HA}^-]}{c_\Sigma}; \quad \alpha_{\text{A}^{2-}} = \frac{[\text{A}^{2-}]}{c_\Sigma}.$$

Уравнение материального баланса позволяет записать общую (брутто) концентрацию кислоты как

$$c_\Sigma = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}].$$

С учетом выражений для констант ионизации получим:

$$\begin{aligned} c_\Sigma &= [\text{H}_2\text{A}] + \frac{K_{a,1}[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a,2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \\ &= [\text{H}_2\text{A}] + \frac{K_{a,1}[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a,1}K_{a,2}[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \\ &= [\text{H}_2\text{A}] \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a,1}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a,1}K_{a,2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}. \end{aligned}$$

При таком выражении суммарной концентрации в уравнении имеются две неизвестные величины: концентрация нейтральных молекул и концентрация ионов гидроксония. Значит, используя это выражение, можно выразить долевую концентрацию нейтраль-

ных молекул и в этом соотношении долевая концентрация будет зависеть только от концентрации гидроксония.

$$\alpha_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c_{\Sigma}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a,1}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a,1}K_{a,2}}.$$

Если нужно выразить долевую концентрацию однозарядного аниона HA^- , то суммарную концентрацию всех частиц нужно представить в таком виде:

$$\begin{aligned} c_{\Sigma} &= [\text{HA}^-] + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{K_{a,1}} + \frac{K_{a,2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \\ &= [\text{HA}^-] \left\{ 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a,1}} + \frac{K_{a,2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right\} = [\text{HA}^-] \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a,1}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a,1}K_{a,2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]K_{a,1}}. \end{aligned}$$

Долевая концентрация однозарядного аниона равна

$$\alpha_{\text{HA}^-} = \frac{[\text{HA}^-]}{c_{\Sigma}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]K_{a,1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a,1}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a,1}K_{a,2}}.$$

Аналогично, выражая суммарную концентрацию, ионов таким образом, чтобы можно было затем сократить неизвестные концентрации иных форм, получим долевую концентрацию двухзарядного аниона

$$\alpha_{\text{A}^{2-}} = \frac{K_{a,1}K_{a,2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a,1}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a,1}K_{a,2}}.$$

Задавая различные концентрации ионов гидроксония, можно вычислить получаемые при этом в растворе долевые концентрации различных ионных и нейтральных форм кислоты. Результаты расчета для угольной кислоты приведены в табл. 2.1

Табличные данные для наглядности проиллюстрированы на рис. 2.3–2.5. Причем рис. 2.3–2.5 приведены здесь для иллюстрации данных таблицы 2.1, а сама распределительная диаграмма (то есть

сочетание всех зависимостей на одном рисунке) приведена на рис. 2.6.

Таблица 2.1

Значения долевых концентраций угольной кислоты
при различных значениях рН

рН	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$\alpha_{\text{H}_2\text{A}}$	α_{HA^-}	$\alpha_{\text{A}^{2-}}$
1	0,1	1,00	0,00	0,00
2	$1 \cdot 10^{-2}$	1,00	0,00	0,00
3	$1 \cdot 10^{-3}$	1,00	0,00	0,00
4	$1 \cdot 10^{-4}$	1,00	0,00	0,00
5	$1 \cdot 10^{-5}$	0,96	0,04	0,00
6	$1 \cdot 10^{-6}$	0,69	0,31	0,00
7	$1 \cdot 10^{-7}$	0,18	0,82	0,00
8	$1 \cdot 10^{-8}$	0,02	0,97	0,00
9	$1 \cdot 10^{-9}$	0,00	0,95	0,04
10	$1 \cdot 10^{-10}$	0,00	0,68	0,32
11	$1 \cdot 10^{-11}$	0,00	0,18	0,82
12	$1 \cdot 10^{-12}$	0,00	0,02	0,98
13	$1 \cdot 10^{-13}$	0,00	0,00	1,00
14	$1 \cdot 10^{-14}$	0,00	0,00	1,00

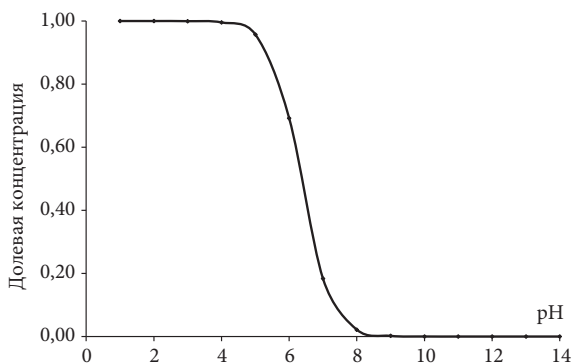


Рис. 2.3. Зависимость долевой концентрации H_2A от величины рН

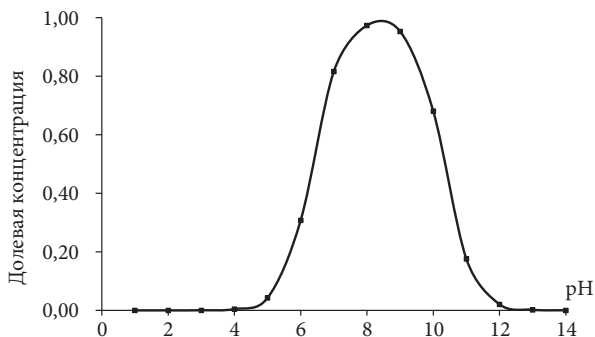


Рис. 2.4. Зависимость долевой концентрации HA^- от величины pH

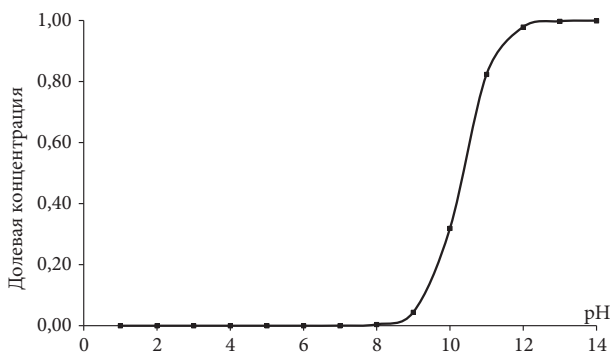


Рис. 2.5. Зависимость долевой концентрации формы A^{2-} от величины pH

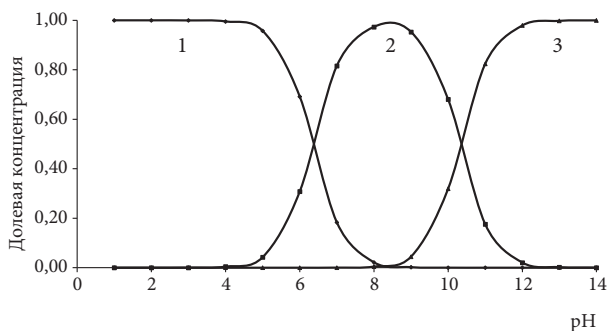
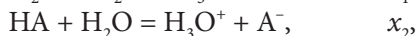
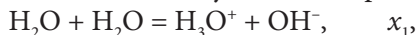


Рис. 2.6. Общий вид распределительной диаграммы угольной кислоты:
 1 — долевая концентрация H_2A ; 2 — долевая концентрация HA^- ;
 3 — долевая концентрация A^{2-}

Пример 2.11. Определить величину константы кислотности уксусной кислоты по данным рН-метрического исследования, проведенного при 298 К.

Концентрация раствора, моль/л	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3
рН	3,64	3,38	3,14	2,88	2,64

Решение. Уксусная кислота относится к слабым электролитам. В водном растворе слабой одноосновной кислоты НА протекают реакции автопротолиза воды (реакция с плотностью глубины x_1) и реакция ионизации кислоты при взаимодействии ее с растворителем (плотность глубины этой реакции x_2):



Константа ионизации слабой кислоты находится по уравнению

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][c]}.$$

Выразим равновесные концентрации участников реакции через плотности глубин каждой из реакций, то есть составим балансовые соотношения:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x_1 + x_2; [\text{A}^-] = x_2; [\text{HA}] = c_{\text{HA},0} - x_2.$$

Теперь выражение для константы кислотности имеет вид

$$K_a = \frac{(x_1 + x_2)x_2}{(c_{\text{HA},0} - x_2)[c]}.$$

Для анализа этого уравнения, проведя ряд предварительных расчетов, можно сделать некоторые допущения.

1. Если исследовать кислоты, константы ионизации которых лежат в диапазоне $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-6}$ ($[c] = 1$ моль/л), то можно пренебречь реакцией автопротолиза воды. Это означает, что в выражениях, в которых плотность глубины этой реакции входит в какую-ли-

бо алгебраическую сумму, ее (плотность глубины) можно принять равной нулю. Исходя из этого уравнение примет вид:

$$K_a = \frac{(x_2)^2}{(c_{\text{HA},0} - x_2)[c]}.$$

2. Расчеты показывают, что для слабых кислот концентрация ионов гидроксония является гораздо меньшей величиной, чем аналитическая концентрация слабой кислоты $c_{\text{H}_3\text{O}^+} \ll c_{\text{HA},0}$, тогда выражение константы кислотности можно еще упростить и получить уравнение вида:

$$K_a = \frac{(x_2)^2}{c_{\text{HA},0}[c]} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{c_{\text{HA},0}[c]}.$$

Прологарифмировав последнее уравнение и выразив величины в него входящие как функцию рН раствора, получим

$$\lg K_a [c] = 2 \lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} - \lg c_{\text{HA},0}.$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg c_{\text{HA},0}.$$

Как видно, полученное логарифмическое уравнение линейно в координатах рН — логарифм концентрации кислоты. Свободный член этого уравнения связан с константой ионизации. При экспериментальном определении величины константы ионизации методом рН-метрии необходимо представить экспериментальные данные в виде графической зависимости $\text{pH} = f(\lg c_{\text{HA},0})$ и по отрезку, отсекаемому на оси ординат, определить величину константы ионизации. Переведем данные условия задачи в требуемый формат:

Концентрация раствора, моль/л	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3
$\lg c_{\text{HA}}$	-1,26144	-1	-0,761439	-0,5	-0,26144
рН	3,64	3,38	3,14	2,88	2,64

Если определять константу ионизации вручную, то отрезок, отсекаемый на оси ординат (рис. 2.7), равен примерно 2,38 (с большей точностью в таком масштабе определить величину отрезка невозможно). Если строить зависимость на компьютере, то, по уравнению линии тренда, которое показано на координатной плоскости рисунка, величину отрезка видно сразу: это 2,3785.

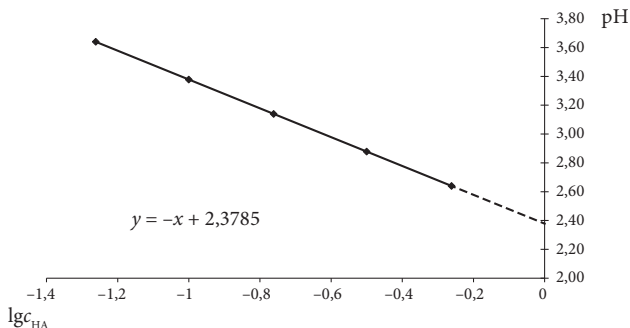


Рис. 2.7. Зависимость величины pH от логарифма концентрации кислоты

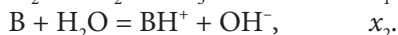
Эта величина равна половине отрицательного логарифма константы ионизации: $2,3785 = 0,5 \text{ p}K_a = -0,5 \lg K_a$. Отсюда

$$\lg K_a = -2 \cdot 2,3785 = -4,757. \quad K_a = 10^{-4,757} = 1,749 \cdot 10^{-5}.$$

Пример 2.12. При 298 К определить величину константы основности бензиламина по данным pH-метрического исследования:

Концентрация раствора, моль/л	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5
pH	11,05	11,16	11,31	11,55	11,66

Решение. В водном растворе слабого основания В протекают реакции автопротолиза воды (реакция с плотностью глубины x_1) и реакция ионизации основания при взаимодействии его с растворителем (плотность глубины этой реакции x_2):



Рассуждая аналогично примеру со слабой кислотой, получим для слабого основания зависимость величины рН от логарифма концентрации электролита

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][c]};$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{(c_{\text{B},0} - [\text{OH}^-])[c]} = \frac{K_w^2 [c]^3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 (c_{\text{B},0} - [\text{OH}^-])};$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \lg \frac{c_{\text{B},0}}{[c]}.$$

Графическое построение зависимости позволит определить величину константы ионизации слабого основания.

Переведем данные условия задачи в требуемый формат.

Концентрация раствора, моль/л	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5
$\lg c_{\text{HA}}$	-0,76144	-0,65051	-0,5	-0,26144	-0,15051
рН	11,05	11,16	11,31	11,55	11,66

Построим графическую зависимость в координатах $\lg c_{\text{HA}}$; рН (рис. 2.8). Экстраполируем зависимость до пересечения с осью ординат и определим величину отрезка, отсекаемого линией на этой оси. Если построение зависимости происходит на компьютере, то по уравниванию тренда определим величину этого отрезка. Он равен 11,812.

Из этой величины рассчитываем константу основности.

$$\text{p}K_w - 0,5\text{p}K_b = 11,812.$$

Величина ионного произведения воды при 298 К равна $1,008 \cdot 10^{-14}$, следовательно, $\text{p}K_w = -\lg K_w = 14$.

Получаем $\text{p}K_b = -\lg K_b = -2 \cdot (11,812 - 14)$.

$$\lg K_b = 2 \cdot (11,812 - 14) = -4,376$$

$$K_b = 4,207 \cdot 10^{-5}.$$

Пример 2.13. Найти растворимость иодата бария в чистой воде при температуре 298 К.

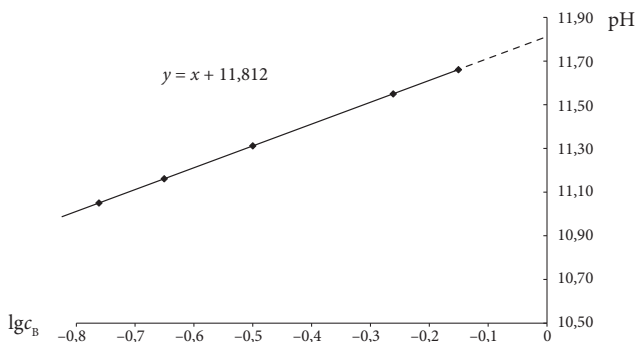
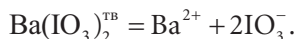


Рис. 2.8. Графическая зависимость логарифма концентрации основания от величины pH

Решение. Большинство малорастворимых неорганических солей практически полностью диссоциируют в водных растворах, поэтому по сравнению с концентрацией ионов концентрация недиссоциированных молекул близка к нулю, и нет оснований предполагать, что в насыщенном растворе иодата бария содержатся недиссоциированные $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ или BaIO_3^+ . Следовательно, в растворе будет единственное равновесие



или в сокращенной записи



Произведение растворимости этой соли

$$L_k = 1,57 \cdot 10^{-9} \text{ (298 K, } [c] = 1 \text{ моль/л)}.$$

Запишем балансовые соотношения для тех ионов, которые входят в произведение растворимости:

$$[\text{Ba}^{2+}] = s; [\text{IO}_3^-] = 2s.$$

Учитывая, что $\gamma_{\pm} = 1$, записываем выражение для L_k :

$$L_k = a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{IO}_3^-}^2 \approx [\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3.$$

Отсюда: $s = \sqrt[3]{\frac{1}{4} L_k} = 7,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Пример 2.14. Как изменится растворимость сульфата бария в водном растворе, содержащем азотнокислый натрий, по сравнению с растворимостью его в чистой воде?

Решение. Найдем растворимость сульфата бария в чистой воде. Запишем возможные реакции:

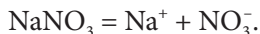
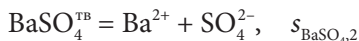


$$L_{\text{BaSO}_4} = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[c]^2} \gamma_{\pm}^2 = \frac{s_{\text{BaSO}_4,1}^2}{[c]^2}.$$

В отсутствии посторонних ионов в чистой воде $\gamma_{\pm} = 1$, откуда

$$s_{\text{BaSO}_4,1} = \sqrt{L_{\text{BaSO}_4} [c]^2}.$$

Определим растворимость сульфата бария в водном растворе, в котором находится соль NaNO_3 . Запишем возможные реакции:



Выражение для произведения растворимости запишем следующим образом:

$$L_{\text{BaSO}_4} = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[c]^2} \gamma_{\pm}^2 = \frac{s_{\text{BaSO}_4,2}^2}{[c]^2} \gamma_{\pm}^2,$$

$\gamma_{\pm} \neq 1$, так как концентрация ионов в растворе велика из-за присутствия в системе ионов Na^+ и NO_3^- .

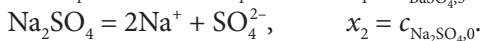
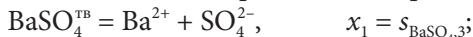
Величину коэффициента активности нужно либо найти по соответствующим уравнениям теории Дебая — Хюккеля, рассчитав предварительно ионную силу раствора по формуле $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$, либо найти по справочникам:

$$s_{\text{BaSO}_4,2} = \sqrt{\frac{L_{\text{BaSO}_4} [c]^2}{\gamma_{\pm}^2}}.$$

Поскольку значение коэффициента активности будет меньше единицы, растворимость малорастворимого соединения в присутствии постороннего электролита будет больше, чем его растворимость в воде: $s_{\text{BaSO}_4,2} > s_{\text{BaSO}_4,1}$.

Пример 2.15. Как изменится растворимость сульфата бария в водном растворе, содержащем сульфат натрия, по сравнению с растворимостью его в чистой воде?

Решение. Запишем реакции, которые возможны в такой системе:



Выразим равновесные концентрации ионов, входящих в выражение произведения растворимости, через растворимость:

$$[\text{Ba}^{2+}] = s_{\text{BaSO}_4,3}, \quad [\text{SO}_4^{2-}] = s_{\text{BaSO}_4,0} + c_{\text{Na}_2\text{SO}_4,0}.$$

Запишем выражения произведения растворимости:

$$L_{\text{BaSO}_4} = \frac{s_{\text{BaSO}_4} (c_{\text{Na}_2\text{SO}_4,0} + s_{\text{BaSO}_4})}{[c]^2} \gamma_{\pm}^2.$$

Если $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4,0} \gg s_{\text{BaSO}_4}$, то произведение растворимости будет

$$L_{\text{BaSO}_4} = \frac{s_{\text{BaSO}_4} c_{\text{Na}_2\text{SO}_4,0}}{[c]^2} \gamma_{\pm}^2.$$

В таком случае растворимость равна

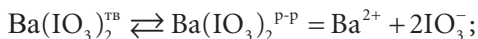
$$s_{\text{BaSO}_4,3} = \frac{L_{\text{BaSO}_4} [c]^2}{c_{\text{Na}_2\text{SO}_4,0} \gamma_{\pm}^2}.$$

Растворимость малорастворимого соединения в присутствии одноименных ионов будет меньше, чем растворимость в чистой воде:

$$s_{\text{BaSO}_4,3} < s_{\text{BaSO}_4,1}.$$

Пример 2.16. Найдём растворимость иодата бария при 298 К в водном растворе, содержащем 0,02 моль/л NaIO_3 .

Решение. Запишем уравнения реакций



$$L_{\text{Ba}(\text{IO}_3)_2} = 1,57 \cdot 10^{-9} \text{ (298 К, [c] в моль/л)}.$$

Равновесные концентрации ионов:

$$[\text{Ba}^{2+}] = s; [\text{IO}_3^-] = c_{\text{NaIO}_3,0} + 2s \cong c_{\text{NaIO}_3,0}.$$

Мы сделали допущение, что можно пренебречь концентрацией ионов IO_3^- , образующихся в растворе за счёт растворимости малорастворимого соединения, в отличие от концентрации этих ионов, введенных в раствор в виде дополнительной хорошо растворимой соли иодата натрия. При достаточно большой концентрации вводимой растворимой соли это допущение вполне оправдано.

Запишем выражение для произведения растворимости:

$$L_{\text{Ba}(\text{IO}_3)_2} = a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{IO}_3^-}^2 \approx [\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 = s c_{\text{NaIO}_3,0}^2.$$

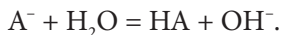
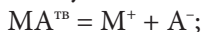
Однако концентрация ионов (в частности, ионов из-за растворимой соли иодата натрия) в водном растворе такова, что пренебрегать влиянием ионной силы на коэффициент активности ионов нельзя. Найдём среднеионный коэффициент активности γ_{\pm} в водном растворе.

Ионная сила раствора рассчитывается с учетом влияния всех ионов, однако концентрации малорастворимого соединения настолько малы по сравнению с концентрацией введенного раствора иодата натрия, что вкладом ионов бария и иодата по причине растворения малорастворимого соединения можно пренебречь. В таком случае значение среднеионного коэффициента активности найдем по справочникам для указанной концентрации иодата натрия или по уравнению Дебая — Хюккеля. Получим $\gamma_{\pm} = 0,967$.

$$s = \frac{L_{\text{Ba}(\text{IO}_3)_2}}{c_{\text{NaIO}_3,0} \gamma_{\pm}^3} = \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{0,02^2 \cdot 0,967^3} = 4,15 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}.$$

Из проведенного расчета видно, что растворимость малорастворимого соединения в присутствии в растворе одноименного иона будет уменьшаться. Однако, если возможно комплексообразование между ионом осадка малорастворимого соединения и лигандом, находящимся в растворе, зависимость растворимости от концентрации лиганда получается более сложной.

Если анион малорастворимого соединения является анионом слабой кислоты, то в водном растворе он будет участвовать не только в равновесии с твердым малорастворимым соединением, но и в равновесии между ионными формами слабой кислоты. При этом будут наблюдаться следующие реакции (рассмотрим для простоты случай, когда анион однозарядный):

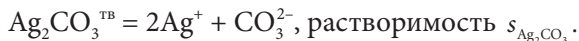


Образующийся из-за растворения осадка анион A^- сразу же начинает участвовать во втором равновесии, и его концентрация уменьшается, так как он перераспределяется и существует в виде двух ионных форм: аниона и недиссоциированной слабой кислоты.

Пример 2.17. Найти растворимость карбоната серебра в воде, принимая во внимание участие аниона осадка в протолитических равновесиях.

Решение. Рассмотрим систему, содержащую карбонат серебра в воде, то есть H_2O , Ag_2CO_3 .

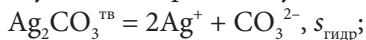
Запишем возможные реакции:



Без учета гидролиза произведение растворимости можно выразить так:

$$L_{Ag_2CO_3} = \frac{4s_{Ag_2CO_3}^3}{[c]^3}.$$

С учетом гидролиза нужно записать следующие реакции:



Балансовые уравнения таковы:

$$[\text{Ag}^+] = 2s_{\text{гидр}}; [\text{CO}_3^{2-}] = s_{\text{гидр}} - x_2; [\text{HCO}_3^-] = x_2; [\text{OH}^-] = x_2.$$

Теперь выражение произведения растворимости имеет вид

$$L_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = \frac{4s_{\text{гидр}}^2 (s_{\text{гидр}} - x_2)}{[c]^3}.$$

Для определения растворимости соли с учетом гидролиза нужно написать еще одно уравнение:

$$K_{\text{гидр}} = K_{b,1} = \frac{K_w}{K_{a,2}} = \frac{x_2^2}{(s_{\text{гидр}} - x_2)[c]}.$$

Решив систему из двух последних уравнений, можно найти растворимость. Растворимость при учете гидролиза будет больше, чем без его учета. Кроме того, на растворимость при наличии гидролиза влияет величина pH системы. В приведенном примере растворимость увеличивается при возрастании концентрации ионов гидроксония H_3O^+ (то есть с уменьшением pH) и уменьшается с увеличением pH.

2.7. Многовариантные задачи

Задача 2.1. Имеется водный раствор слабой кислоты НА (табл. 2.2), концентрация которой c , моль/м³. Найдите степень диссоциации кислоты, равновесные концентрации кислоты и аниона кислоты, рассчитайте величину pH раствора.

Таблица 2.2

Данные для задачи 2.1 по вариантам

Вариант	Кислота	Формула	c , моль/м ³
1	Азотистая	HNO_2	15
2	Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	16

Вариант	Кислота	Формула	c , моль/м ³
3	<i>o</i> -бромбензойная	$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	17
4	<i>м</i> -бромбензойная	$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	18
5	<i>п</i> -бромбензойная	$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	19
6	Валериановая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	20
7	Гидрохинон	<i>n</i> - $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	21
8	Гликолевая	HOCH_2COOH	22
9	Глицин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	23
10	Дихлоруксусная	Cl_2CHCOOH	24
11	Изомасляная	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	25
12	Каприловая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	15
13	Масляная	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	16
14	<i>dl</i> -миндальная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	17
15	Молочная	$\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	18
16	Муравьиная	HCOOH	19
17	<i>o</i> -нитробензойная	$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	20
18	<i>м</i> -нитробензойная	$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	21
19	<i>п</i> -нитробензойная	$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	22
20	Нитроуксусная	$\text{O}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	23
21	Пропионовая	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	24
22	Синильная	HCN	25
23	Трихлоруксусная	Cl_3CCOOH	26
24	Уксусная	CH_3COOH	24
25	Фенилуксусная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$	23
26	Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	22
27	Хлорноватистая	HClO	21
28	Хлоруксусная	ClCH_2COOH	20

Задача 2.2. Имеется водный раствор слабого основания (табл. 2.3), концентрация которой c , моль/м³. Найдите равновесные

концентрации всех частиц в этом растворе и рассчитайте величину pH раствора.

Таблица 2.3

Данные для задачи 2.2 по вариантам

Вариант	Основание	Формула	c, моль/м ³
1	Аммоний гидроксид	NH_4OH	15
2	Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	16
3	Бензиламин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	17
4	Бутиламин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	18
5	Гидразин	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	19
6	Гидроксиламин	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	20
7	Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	21
8	Метиламин	CH_3NH_2	22
9	Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	23
10	Аммоний гидроксид	NH_4OH	24
11	Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	25
12	Бензиламин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	15
13	Бутиламин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	16
14	Гидразин	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	17
15	Гидроксиламин	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	18
16	Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	19
17	Метиламин	CH_3NH_2	20
18	Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	21
19	Аммоний гидроксид	NH_4OH	22
20	Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	23
21	Бензиламин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	24
22	Бутиламин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	25
23	Гидразин	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	26
24	Гидроксиламин	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	24
25	Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	23

Задача 2.3. Имеется водный раствор слабой кислоты H_2A (табл. 2.4), начальная концентрация которой c , моль/м³. Найдите равновесные концентрации всех видов частиц в растворе, рассчитайте величину pH раствора.

Таблица 2.4

Данные для задачи 2.3 по вариантам

Вариант	Кислота	Формула	c , моль/м ³
1	Адипиновая	$HOOC(CH_2)_4COOH$	15
2	Азотноватистая	$H_2N_2O_2$	16
3	Аспарагиновая	$HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$	17
4	Вольфрамовая	H_2WO_4	18
5	<i>d</i> -винная	$HOOCCH(OH)CH(OH)COOH$	19
6	Германиевая	H_2GeO_3	20
7	Глутаровая	$HOOC(CH_2)_3COOH$	21
8	Диметилмалоновая	$(CH_3)_2C(COOH)_2$	22
9	Малеиновая	$HOOCCH=CHCOOH$	23
10	Малоновая	$HOOCCH_2COOH$	24
11	Молибденовая	H_2MoO_4	25
12	Пимелиновая	$HOOC(CH_2)_5COOH$	15
13	Салициловая	$C_6H_4(OH)COOH$	16
14	Себациновая	$HOOC(CH_2)_8COOH$	17
15	Селенистая	H_2SeO_3	18
16	Селеноводородная	H_2Se	19
17	Сернистая	H_2SO_3	20
18	Сероводородная	H_2S	21
19	Теллуристая	H_2TeO_3	22
20	Теллуровая	H_2TeO_4	23
21	Угольная	H_2CO_3	24
22	<i>o</i> -фталевая	$HOOC_6H_4COOH$	25

Вариант	Кислота	Формула	c , моль/м ³
23	Фумаровая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	26
24	Щавелевая	$(\text{COOH})_2$	24
25	<i>l</i> -яблочная	$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$	23

Задача 2.4. Имеется водный раствор слабой кислоты H_2A (табл. 2.5). В растворе поддерживается величина pH, равная той, что указана в таблице. Найдите равновесные концентрации всех видов частиц в растворе, при этой величине pH.

Таблица 2.5

Данные для задачи 2.4 по вариантам

Вариант	Кислота	Формула	pH
1	Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	4,5
2	Азотноватистая	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	5,6
3	Аспарагиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	6,7
4	Вольфрамовая	H_2WO_4	6,5
5	<i>d</i> -винная	$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	5,4
6	Германиевая	H_2GeO_3	5,8
7	Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	5,9
8	Диметилмалоновая	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH})_2$	6,1
9	Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	6,2
10	Малоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	7,0
11	Молибденовая	H_2MoO_4	4,5
12	Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	5,6
13	Салициловая	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	6,7
14	Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	6,5
15	Селенистая	H_2SeO_3	5,4
16	Селеноводородная	H_2Se	5,8

Вариант	Кислота	Формула	pH
17	Сернистая	H_2SO_3	5,9
18	Сероводородная	H_2S	6,1
19	Теллуристая	H_2TeO_3	6,2
20	Теллуровая	H_2TeO_4	7,0
21	Угольная	H_2CO_3	4,5
22	о-фталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	5,6
23	Фумаровая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	6,7
24	Щавелевая	$(\text{COOH})_2$	6,5
25	l-Яблочная	$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$	5,4

Задача 2.5. Для слабой кислоты, указанной в табл. 2.5, постройте распределительную диаграмму и проанализируйте ее.

Задача 2.6. Определите величину pH в водном растворе соли, природа и концентрация которой указаны в табл. 2.6

Таблица 2.6

Данные для задачи 2.6 по вариантам

Вариант	Соль	с, моль/м ³	Вариант	Соль	с, моль/м ³
1	NH_4Cl	15	12	NH_4Cl	20
2	NH_4NO_3	16	13	NH_4NO_3	21
3	CH_3COONa	17	14	CH_3COONa	22
4	CH_3COOK	18	15	CH_3COOK	23
5	FeCl_2	19	16	FeCl_2	24
6	FeCl_3	20	17	FeCl_3	25
7	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	21	18	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	15
8	NaF	22	19	NaF	16
9	KF	23	20	KF	17
10	HCOONa	24	21	HCOONa	18
11	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	25	22	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	19

Задача 2.7. При 298 К определить величину константы кислотности слабой кислоты (табл. 2.7) по зависимости рН от концентрации раствора, c_{HA} , моль/л.

Таблица 2.7

Данные для задачи 2.7 по вариантам

Вариант	Кислота	Параметр	Значение				
1	Акриловая	c_{HA} , моль/л	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3
		рН	3,39	3,13	2,89	2,63	2,39
2	Бензойная	c_{HA} , моль/л	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3
		рН	3,35	3,09	2,85	2,59	2,35
3	Валериановая	c_{HA} , моль/л	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3
		рН	3,69	3,43	3,19	2,93	2,69
4	Масляная	c_{HA} , моль/л	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5
		рН	3,56	3,41	3,06	2,91	2,56
5	Муравьиная	c_{HA} , моль/л	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5
		рН	3,03	2,88	2,53	2,38	2,03
6	Молочная	c_{HA} , моль/л	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5
		рН	3,08	2,93	2,58	2,43	2,08
7	Миндальная	c_{HA} , моль/л	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5
		рН	2,85	2,70	2,35	2,20	1,85
8	Пропионовая	c_{HA} , моль/л	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3
		рН	3,70	3,44	3,20	2,94	2,70
9	Фенилуксусная	c_{HA} , моль/л	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3
		рН	3,42	3,16	2,92	2,66	2,42
10	Фтористоводородная	c_{HA} , моль/л	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3
		рН	2,85	2,59	2,35	2,09	1,85
11	Акриловая	c_{HA} , моль/л	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5
		рН	3,28	3,13	2,78	2,63	2,28
12	Бензойная	c_{HA} , моль/л	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5
		рН	3,24	3,09	2,74	2,59	2,24
13	Валериановая	c_{HA} , моль/л	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5
		рН	3,58	3,43	3,08	2,93	2,58

Вариант	Кислота	Параметр	Значение				
14	Масляная	$c_{\text{HА}}$, моль/л	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3
		pH	3,67	3,41	3,17	2,91	2,67
15	Муравьиная	$c_{\text{HА}}$, моль/л	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3
		pH	3,14	2,88	2,64	2,38	2,14
16	Молочная	$c_{\text{HА}}$, моль/л	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3
		pH	3,19	2,93	2,69	2,43	2,19
17	Миндальная	$c_{\text{HА}}$, моль/л	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3
		pH	2,97	2,70	2,47	2,20	1,97
18	Пропионовая	$c_{\text{HА}}$, моль/л	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5
		pH	3,59	3,44	3,09	2,94	2,59
19	Фенилуксусная	$c_{\text{HА}}$, моль/л	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5
		pH	3,31	3,16	2,81	2,66	2,31
20	Фтористоводородная	$c_{\text{HА}}$, моль/л	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5
		pH	2,74	2,59	2,24	2,09	1,74

Задача 2.8. При 298 К определить величину константы основности слабого основания (табл. 2.8) по зависимости pH от концентрации раствора, $c_{\text{в}}$, моль/л

Таблица 2.8

Данные для задачи 2.8 по вариантам

Вариант	Основание	Параметр	Значение				
1	Бутиламин	$c_{\text{в}}$, моль/л	0,005	0,01	0,03	0,05	0,1
		pH	11,15	11,30	11,54	11,65	11,80
2	Гидразин	$c_{\text{в}}$, моль/л	0,005	0,01	0,03	0,05	0,1
		pH	9,89	10,04	10,28	10,39	10,54
3	Диметиламин	$c_{\text{в}}$, моль/л	0,005	0,01	0,03	0,05	0,1
		pH	11,20	11,35	11,59	11,70	11,85
4	Метиламин	$c_{\text{в}}$, моль/л	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5
		pH	11,55	11,66	11,81	12,05	12,16

Вариант	Основание	Параметр	Значение				
5	Триметиламин	$c_{\text{в}}, \text{ моль/л}$	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5
		pH	11,14	11,25	11,40	11,64	11,75
6	Аллиламин	$c_{\text{в}}, \text{ моль/л}$	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5
		pH	11,08	11,19	11,35	11,58	11,69
7	Амиламин	$c_{\text{в}}, \text{ моль/л}$	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5
		pH	11,56	11,67	11,82	12,06	12,17
8	Бензиламин	$c_{\text{в}}, \text{ моль/л}$	0,005	0,01	0,03	0,05	0,1
		pH	10,66	10,81	11,05	11,16	11,31
9	Фенилэтиламин	$c_{\text{в}}, \text{ моль/л}$	0,005	0,01	0,03	0,05	0,1
		pH	10,76	10,91	11,15	11,26	11,41
10	Этаноламин	$c_{\text{в}}, \text{ моль/л}$	0,005	0,01	0,03	0,05	0,1
		pH	10,60	10,75	10,99	11,10	11,25
11	Бутиламин	$c_{\text{в}}, \text{ моль/л}$	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5
		pH	11,54	11,65	11,80	12,04	12,15
12	Гидразин	$c_{\text{в}}, \text{ моль/л}$	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5
		pH	10,28	10,39	10,54	10,78	10,89
13	Диметиламин	$c_{\text{в}}, \text{ моль/л}$	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5
		pH	11,59	11,70	11,85	12,09	12,20
14	Метиламин	$c_{\text{в}}, \text{ моль/л}$	0,005	0,01	0,03	0,05	0,1
		pH	11,16	11,31	11,55	11,66	11,81
15	Триметиламин	$c_{\text{в}}, \text{ моль/л}$	0,005	0,01	0,03	0,05	0,1
		pH	10,75	10,90	11,14	11,25	11,40
16	Аллиламин	$c_{\text{в}}, \text{ моль/л}$	0,005	0,01	0,03	0,05	0,1
		pH	10,69	10,85	11,08	11,19	11,35
17	Амиламин	$c_{\text{в}}, \text{ моль/л}$	0,005	0,01	0,03	0,05	0,1
		pH	11,17	11,32	11,56	11,67	11,82
18	Бензиламин	$c_{\text{в}}, \text{ моль/л}$	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5
		pH	11,05	11,16	11,31	11,55	11,66

Вариант	Основание	Параметр	Значение				
19	Фенилэтиламин	c_B , моль/л	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5
		pH	11,15	11,26	11,41	11,65	11,76
20	Этаноламин	c_B , моль/л	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5
		pH	10,99	11,10	11,25	11,49	11,60

Задача 2.9. Найдите растворимость соединения А (табл. 2.9): а) в чистой воде; б) в водном растворе, содержащем вещество В (концентрации c_B , моль/м³); в) в водном растворе, содержащем вещество D (концентрации c_D , моль/м³).

Таблица 2.9

Данные для задачи 2.9 по вариантам

Вариант	Вещество А	Вещество В	c_B , моль/м ³	Вещество D	c_D , моль/м ³
1	Ni(OH) ₂	NiCl ₂	10	NaCl	12
2	Mg(OH) ₂	MgSO ₄	11	NaCl	11
3	Hg ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	12	NaNO ₃	10
4	PbBr ₂	Pb(NO ₃) ₂	13	NaNO ₃	11
5	Ag ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	12	NaNO ₃	12
6	PbCl ₂	NaCl	11	NaNO ₃	13
7	AgIO ₃	NaIO ₃	10	NaNO ₃	14
8	Ag ₂ CrO ₄	NaNO ₃	11	Na ₂ CrO ₄	15
9	Ag ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	12	NaNO ₃	16
10	PbI ₂	NaI	13	NaNO ₃	17
11	Pb(IO ₃) ₂	NaIO ₃	14	NaNO ₃	18
12	PbF ₂	NaNO ₃	15	NaF	12
13	Ba(COO) ₂	BaCl ₂	16	NaNO ₃	13
14	Pb(OH) ₂	Pb(NO ₃) ₂	17	NaNO ₃	14
15	CaF ₂	NaCl	18	NaF	15
16	CaHPO ₄	NaCl	19	NaHPO ₄	16
17	Ca(OH) ₂	NaCl	20	CaCl ₂	17

Окончание табл. 2.9

Вариант	Вещество A	Вещество B	c_B , моль/ м^3	Вещество D	c_D , моль/ м^3
18	CaSO_4	NaCl	21	Na_2SO_4	18
19	CdCO_3	NaCl	22	Na_2CO_3	19
20	PbSO_4	NaNO_3	21	Na_2SO_4	20
21	Ag_2SO_4	NaNO_3	22	Na_2SO_4	21
22	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	NaCl	20	NaOH	22
23	$\text{Co}(\text{OH})_2$	NaCl	15	NaOH	21
24	Hg_2SO_4	NaNO_3	16	Na_2SO_4	22
25	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	NaCl	17	NaOH	12

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ

3.1. Фундаментальное уравнение Гиббса для ионных систем

Если в фазовом равновесии участвуют ионы — заряженные частицы, в фундаментальном уравнении Гиббса нужно будет учесть и число заряженных частиц, которые имеются в системе наряду с незаряженными, и величину заряда этих частиц. Рассмотрим систему, представляющую собой одну фазу, которая имеет заряд q и электрический потенциал ϕ и характеризуется бесконечно малыми изменениями энтропии S и объема V . Числа молей заряженных и незаряженных частиц равны соответственно n_i и n_k .

Фундаментальное уравнение Гиббса для такой системы

$$dU = TdS - pdV + \phi dq + \sum_{i=1}^{i=r} \mu_i dn_i + \sum_{k=1}^{k=l} \mu_k dn_k.$$

Заряд одного моля частиц i можно найти по формуле

$$q = z_i F,$$

где z_i — количество моль-эквивалентов ионов вида i , приходящихся на 1 моль; F — число Фарадея (96500 Кл/моль).

Соответственно, общий заряд будет равен

$$q = \sum_{i=1}^{i=r} z_i F n_i,$$

а бесконечно малое его изменение будет равно

$$dq = \sum_{i=1}^{i=r} z_i F dn_i.$$

Если полученное выражение подставить в уравнение Гиббса и преобразовать полученное соотношение, то получим

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{i=r} (\mu_i + z_i F \varphi) dn_i + \sum_{k=1}^{k=l} \mu_k dn_k.$$

Принято выражение, которое находится в скобках в правой части полученных уравнений, называть электрохимическим потенциалом и обозначать

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi.$$

Можно рассматривать электрохимический потенциал как два слагаемых. Первое слагаемое соответствует химической работе, которая совершается при добавлении к системе постоянного состава, не несущей заряда, бесконечно малого количества вещества n . Второе слагаемое равно работе переноса заряда внутрь фазы с потенциалом φ . В физической химии доказано, что химический потенциал определяет направление процесса. Так же и электрохимический потенциал определяет направление электродного процесса. При равновесии происходит выравнивание электрохимических потенциалов и внутри каждой фазы и в системе в целом.

Условия фазового равновесия для ионных систем, таким образом, будут следующие:

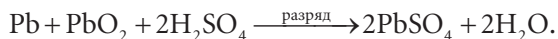
$$T^\alpha = T^\beta; p^\alpha = p^\beta; (\tilde{\mu}_k)^\alpha = (\tilde{\mu}_k)^\beta.$$

3.2. Обратимые гальванические элементы

В металлах и полупроводниках (проводники I рода) ток переносится электронами, а в растворах (проводники II рода) — ионами. Ток через границу «металл — раствор» проходит в том случае, если на этой границе возможен процесс, позволяющий току сменить носитель электричества. Таким процессом является гетерогенная реакция, называемая электрохимической или электродной реакцией. В ней участвуют и электроны, и ионы.

Электрод — это двухфазная система, состоящая из проводника первого и второго рода. Обратимым электродом называют такой, у которого в месте соприкосновения электрода с электролитом, при перемене направления тока, совершается химическое превращение, как раз обратное тому, что совершалось при первоначальном направлении тока. Электрод, не удовлетворяющий этому требованию, носит название необратимого. Пример обратимого электрода: цинк, погруженный в раствор соли цинка. Если поместить цинк в разбавленную серную кислоту, то анодный процесс с таким электродом — это окисление цинка, а катодный процесс с таким электродом — восстановление водорода, то есть при перемене направления тока происходит не смена направления процесса, а начинает протекать совершенно иной процесс. В таком сочетании «металл — раствор» цинковый электрод является необратимым, и любая электрохимическая (ЭЦ) цепь с ним тоже будет необратимой.

Электрохимические цепи — системы, состоящие из двух электродов, помещенных в раствор электролита (или двух электролитов), находящихся в контакте друг с другом. Первый тип ЭЦ — это электролизеры, в них осуществляется протекание химических реакций за счет прохождения постоянного тока через раствор. Второй тип ЭЦ — это гальванические элементы (ГЭ). В них за счет протекания химической реакции вырабатывается электрический ток. В обратимых электрохимических системах эти различия исчезают, потому что их можно рассматривать и как гальванические элементы, и как электролизеры. Для обратимой работы ГЭ должны выполняться два требования: 1) обратимость материальных потоков в системе; 2) обратимость энергетических потоков. Пример элемента, обладающего обратимостью материальных потоков, — свинцовый аккумулятор. При разряде реакция протекает в прямом направлении, при зарядке — в обратном:



При разряде свинцовый аккумулятор работает как источник тока (гальванический элемент), а при зарядке — как электролизер.

При этом за счет пропускания тока от внешнего источника из сульфата свинца получается чистый свинец на одном электроде и диоксид свинца на другом электроде. Обратимость энергетических потоков в применимости к аккумулятору означает, что количество энергии при зарядке аккумулятора должно быть равно количеству энергии при его разряде. То есть не должно быть потерь энергии. Сила тока во внешней цепи должна стремиться к нулю, иначе потери энергии на выделение джоулева тепла неизбежны.

С помощью обратимых ГЭ удобно определять термодинамические характеристики химических и электрохимических процессов. Основным показателем для такого анализа является электродвижущая сила (ЭДС) обратимого ГЭ. Ее обозначают E .

Напряжение между электродами обратимого ГЭ при разомкнутой внешней цепи называется ЭДС обратимого ГЭ. Реально для измерения величины ЭДС при разомкнутой внешней цепи используют приборы с высоким внутренним сопротивлением — потенциометры или вольтметры, которые практически не потребляют тока, поэтому внешнюю цепь при измерении можно считать разомкнутой.

Величина E позволяет найти работу, которую можно получать при превращении одного моля реагирующих веществ на электродах. Прохождение тока через электрохимическую цепь сопровождается переносом ионов.

Затраченная на это электрическая работа равна произведению перенесенного заряда на напряжение:

$$A_{\text{эл}} = Uq.$$

В рассматриваемом случае напряжение обратимого ГЭ равно его ЭДС: $U = E$.

Количество электричества при превращении одного моля вещества по закону Фарадея составляет $q = zF$, поэтому

$$A_{\text{эл}} = zFE.$$

Если процесс проводится обратимо, то при постоянных p и T эта работа (электрическая работа) равна убыли энергии Гиббса итоговой реакции.

Источником электрической энергии является энергия Гиббса итоговой химической реакции, протекающей в ГЭ:

$$-\Delta_r g = A_{\text{эл}} = zFE.$$

Одним из важных условий возможности превращения энергии химической реакции в электрическую работу является пространственное разделение реакций окисления и восстановления.

Известно, что если погрузить цинк в раствор сульфата меди, то самопроизвольно будет протекать реакция $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$, в результате которой атомы цинка окисляются, а ионы меди восстанавливаются. При этом вся энергия химической реакции переходит в тепловую энергию. А вот если разделить процессы окисления цинка и восстановления меди (II) и осуществить передачу электронов через внешнюю цепь, то энергию этой химической реакции можно использовать для совершения работы — электрической. Тот электрод в гальваническом элементе, на котором происходит окисление, называется анодом, а реакция окисления — анодной. Электродный потенциал анода меньше (более отрицателен), чем электродный потенциал катода. Электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом, а реакция — катодной, при схематичном изображении электрода он располагается справа. Электроны, образовавшиеся в процессе окисления на аноде, перемещаются по внешней цепи к катоду, на котором они участвуют в процессе восстановления.

Электрохимическая цепь должна заканчиваться одинаковыми по своему химическому составу металлами. Тогда она правильно разомкнута. В этом случае разность потенциалов на концах цепи можно измерить, ведь разность потенциалов без погрешностей можно измерить только между одинаковыми по природе фазами.

Это уравнение показывает, что величина скачка потенциала, возникающего на границе раздела между металлом и раствором, зависит от активности потенциалопределяющих веществ. Недостатком этого уравнения является то, что невозможно измерить экспериментально скачок потенциала между двумя разными по природе фазами.

Электродвижущая сила правильно разомкнутого гальванического элемента равна алгебраической сумме скачков потенциалов на границах раздела фаз.

Если существует равновесие на каждой фазовой границе, а разность потенциалов на концах правильно разомкнутой цепи скомпенсирована разностью потенциалов от внешнего источника тока, то электрохимическая цепь равновесна.

Напряжение в электрохимической цепи при этом достигает максимального значения. Это напряжение называют электродвижущей силой (ЭДС) и обозначают E .

У любой правильно разомкнутой электрохимической цепи можно измерить ЭДС. Для этого известны специальные методы: метод высокоомного вольтметра и компенсационный метод.

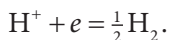
Величину ЭДС можно измерить только при отсутствии тока в цепи.

3.3. Электродный потенциал

Известно, что можно измерить разность потенциалов только между точками, находящимися в одной и той же по природе фазе. Гальвани-потенциал между двумя разнородными проводниками (разные металлы или металл-электролит) не может быть измерен никакими средствами. Поэтому в электрохимии условились потенциалы всех электродов отсчитывать относительно потенциала стандартного водородного электрода. Стандартный водородный электрод (СВЭ) — это электрохимическая система, в которой активность ионов водорода равна единице, а давление газообразного водорода равно 1 атм.

Условная запись водородного электрода в схемах $\text{H}^+ \mid \text{H}_2(\text{Pt})$.

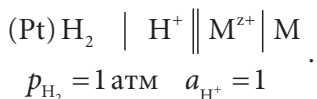
Уравнение реакции



Электродный потенциал любого электрода находится как ЭДС электрохимической цепи, состоящей из СВЭ и данного электрода, на котором происходит окислительно-восстановительная полуре-

акция. СВЭ всегда расположен слева, а исследуемый электрод — справа.

Например, стандартный электродный потенциал металла М, погруженного в раствор его растворимой соли, содержащей ионы M^{z+}



Реакции на электродах в таком ГЭ:

- катодная (восстановление) — на правом электроде: $M^{z+} + ze = M$;
- анодная (окисление) — на левом электроде: $\frac{1}{2} \text{H}_2 = e + \text{H}^+$.

Итоговая реакция в ГЭ: $\left(\frac{z+}{2}\right) \text{H}_2 + M^{z+} = M + (z^+) \text{H}^+$.

ЭДС такого ГЭ называется электродным потенциалом исследуемого электрода в водородной шкале и обозначается $\varepsilon_{M^{z+}|M}$ или $\varepsilon_{M^{z+}, M}$.

Принятая водородная шкала является относительной, поэтому величина ЭДС может быть как положительной, так и отрицательной. В справочниках приводятся электродные реакции для различных электродов. Они всегда записаны в сторону восстановления, так как по определению они протекают на правом электроде ГЭ, то есть там, где происходит восстановление, а на левом идет окисление водорода в стандартном водородном электроде.

ЭДС гальванического элемента, обозначенного схемой, равна сумме скачков потенциала:

$$E = \Delta\varphi_{M|Pt} + \Delta\varphi_{\text{H}_2|\text{H}}^\circ + \Delta\varphi_{M^{z+}|M}.$$

Используем выражение для скачка потенциала на границе «металл — раствор»

$$E = \Delta\varphi_{M|Pt} + \Delta\varphi_{\text{H}_2|\text{H}}^\circ + \Delta\varphi_{M^{z+}|M}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M}.$$

Именно эта ЭДС принята за электродный потенциал $\varepsilon_{M^{z+}|M}$, значит,

$$\varepsilon_{M^{z+}|M} = \Delta\varphi_{M|Pt} + \Delta\varphi_{H_2|H}^{\circ} + \Delta\varphi_{M^{z+}|M}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M}.$$

Если $a_{ок}$ и $a_{восст} = 1$, то электродный потенциал будет называться стандартным электродным потенциалом данного электрода и обозначаться $\varepsilon_{M^{z+}|M}^{\circ}$. Следовательно,

$$\varepsilon_{M^{z+}|M}^{\circ} = \Delta\varphi_{M|Pt} + \Delta\varphi_{H_2|H}^{\circ} + \Delta\varphi_{M^{z+}|M}^{\circ}.$$

Дальнейшее преобразование приводит к уравнению, известному как уравнение Нернста

$$\varepsilon_{M^{z+}|M} = \varepsilon_{M^{z+}|M}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{[c_k]}.$$

Связь между изменением стандартной мольной энергии Гиббса токообразующей реакции и стандартной ЭДС электрохимической цепи определяется формулой

$$-\Delta_r g^{\circ} = zFE^{\circ}.$$

Получается, что раз электродный потенциал — это ЭДС электрохимической цепи (слева водородный электрод, справа — исследуемый), то стандартный электродный потенциал можно рассчитать по формуле:

$$\varepsilon^{\circ} = -\frac{\Delta_r h - T\Delta_r s}{zF},$$

где $\Delta_r h$, $\Delta_r s$ — мольные изменения энтальпии и энтропии в ходе химической реакции, протекающей в электрохимической цепи. Здесь нужно учитывать как исследуемый электрод, так и водородный электрод.

В числителе выражения стоит стандартная мольная энергия Гиббса, которая связана с константой равновесия

$$\Delta_r g^\circ = -RT \ln K_r.$$

Поэтому величина стандартного электродного потенциала тоже связана с константой равновесия соответствующей реакции

$$\ln K_r = \frac{zF\varepsilon^\circ}{RT}.$$

Применим к электрохимической системе определительное выражение для энергии Гиббса $\Delta_r g$

$$\Delta_r g = \Delta_r h - T \Delta_r s.$$

Изменение энергии Гиббса связано с изменением энтропии

$$\left(\frac{\partial \Delta_r g}{\partial T} \right) = -\Delta_r s.$$

С другой стороны, изменение энергии Гиббса токообразующей реакции связано с ЭДС формулой

$$\Delta_r g = -zFE.$$

При протекании токообразующей реакции через цепь проходит z электронов. Решая совместно три последних уравнения, получим

$$E = -\left(\frac{1}{zF} \right) \left(\Delta_r h + T \left(\frac{\partial \Delta_r g}{\partial T} \right)_p \right).$$

Принято частную производную какой-либо величины по температуре называть температурным коэффициентом этой величины $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$. Теперь уравнение, связывающее ЭДС с термодинамическими функциями итоговой реакции, будет иметь вид

$$E = -\frac{\Delta_r h}{zF} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p.$$

При этом $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r s}{zF}$ или $\Delta_r s = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$.

Будем рассматривать только самопроизвольные реакции, для которых ЭДС положительна, то есть

$$E = -\frac{\Delta_r h}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > 0.$$

Из этого неравенства нетрудно получить удобное для дальнейшего анализа уравнение. Известно, что при постоянном давлении величина энтальпии реакции совпадает с тепловым эффектом, если его рассматривать как выделяемое тепло, то есть $Q_p = -\Delta_r h$.

$$A_{эл} = Q_p + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p.$$

3.4. Влияние различных факторов на электродный потенциал

На электродный потенциал влияют разные факторы.

Влияние активностей веществ, входящих в уравнение Нернста: увеличение активностей окисленных форм смещает потенциал в положительном направлении.

Влияние кислотности раствора на электродный потенциал проявляется в тех случаях, когда в электродных равновесиях участвуют ионы гидроксония или гидроксила. Этот вопрос рассмотрим позже в разделе о типах электродов.

Влияние температуры на электродный потенциал двояко: с одной стороны, множитель RT/zF увеличивается при росте температуры. С другой – температурный коэффициент ЭДС будет определяться изменением энтропии в ходе реакции.

1. Если температурный коэффициент ЭДС отрицателен, то химическая реакция может быть только такой, в ходе которой энтальпия уменьшается, то есть экзотермической, значит, $Q_p = -\Delta_r h > 0$. Значит, $A_{эл} < Q_p$, то есть на совершение электрической работы рас-

ходуется не вся теплота химической реакции, а только часть ее. Остальное количество выделяемого при реакции тепла рассеивается в окружающую среду, и, если поместить ГЭ в адиабатическую оболочку, он будет нагреваться. Энтропия итоговой реакции уменьшается.

2. Если температурный коэффициент ЭДС равен нулю, то итоговая реакция в ГЭ может быть только экзотермической. Изменения энтропии при протекании реакции не происходит. Электрическая работа равна выделяемому теплу, $A_{эл} = Q_p$, избытка теплоты, который бы рассеивался в окружающую среду нет, и температура ГЭ при работе его в адиабатической оболочке не изменится.

3. Если температурный коэффициент ЭДС положителен, то конкретно нельзя ничего сказать о знаке изменения энтальпии, то есть реакция может проходить как экзоэндотермическая или без какого-либо теплового эффекта. Энтропия при протекании реакции возрастает. В этом случае имеем электрическую работу большую, чем теплота химической реакции. $A_{эл} > Q_p$. Система будет брать недостающую энергию из окружающей среды, следовательно, при помещении ГЭ в адиабатическую оболочку гальванический элемент будет охлаждаться.

3.5. Вычисление ЭДС гальванического элемента

Воспользуемся уравнением изотермы Вант-Гоффа для расчета мольного изменения энергии Гиббса за счет протекания токообразующей реакции

$$\Delta_r g = -RT \ln K_r + RT \ln \prod_k \left(\frac{a_k}{[a_k]} \right)^{\nu_k}.$$

По определению константа равновесия реакции связана со стандартным мольным изменением энергии Гиббса реакции $-RT \ln K_r = \Delta_r g^\circ$.

С другой стороны, известно, что $\Delta_r g = -zFE$.

Объединяя три последних выражения, запишем уравнение, показывающее, как можно рассчитать ЭДС гальванического элемента:

$$E = -\frac{1}{zF} \left[\Delta_r g^\circ + RT \ln \prod_k \left(\frac{a_k}{[a]} \right)^{v_k} \right].$$

Величина ЭДС ГЭ зависит от температуры и концентрации, поэтому, для того чтобы сравнивать окислительно-восстановительную способность разных электродов, принято при одинаковой единичной активности ионов и одинаковой температуре 298 К. Для этой цели вводится понятие стандартной ЭДС гальванического элемента.

$$E^\circ = -\frac{\Delta_r g^\circ}{zF}.$$

С учетом этого уравнение Нернста для токообразующей реакции в ГЭ имеет вид

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \prod_k \left(\frac{a_k}{[a]} \right)^{v_k}.$$

Это уравнение тоже часто называют уравнением Нернста. Только оно записано по всей итоговой реакции, а не по полуреакции на каком-либо электроде. Из этого уравнения вытекает первый способ вычисления ЭДС ГЭ — по суммарной реакции, протекающей в ГЭ.

Второй способ вычисления ЭДС гальванического элемента основан на том, что электродвижущая сила гальванического элемента, образованного любыми двумя электродами, равна разности их электродных потенциалов.

Рассмотрим, например, следующий ГЭ



ЭДС такого ГЭ равна сумме скачков потенциалов

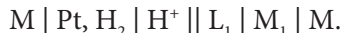
$$E = \Delta\varphi_{\text{M}|\text{M}_1} + \Delta\varphi_{\text{M}_1|\text{L}_1} + \Delta\varphi_{\text{L}_2|\text{M}_2} + \Delta\varphi_{\text{M}_2|\text{M}}.$$

Электродный потенциал правого электрода — это ЭДС ГЭ:



Эта ЭДС равна $\varepsilon_{\text{прав}} = \Delta\varphi_{\text{M}|\text{Pt}} + \Delta\varphi_{\text{H}_2|\text{H}^+} + \Delta\varphi_{\text{L}_2|\text{M}_2} + \Delta\varphi_{\text{M}_2|\text{M}}.$

Электродный потенциал левого электрода — это ЭДС ГЭ:



Эта ЭДС равна $\varepsilon_{\text{лев}} = \Delta\varphi_{\text{M}|\text{Pt}} + \Delta\varphi_{\text{H}_2|\text{H}^+} + \Delta\varphi_{\text{L}_1|\text{M}_1} + \Delta\varphi_{\text{M}_1|\text{M}}.$

$$\varepsilon_{\text{прав}} - \varepsilon_{\text{лев}} = \Delta\varphi_{\text{M}|\text{Pt}} + \Delta\varphi_{\text{H}_2|\text{H}^+} + \Delta\varphi_{\text{L}_2|\text{M}_2} + \Delta\varphi_{\text{M}_2|\text{M}} -$$

$$-\Delta\varphi_{\text{M}|\text{Pt}} - \Delta\varphi_{\text{H}_2|\text{H}^+} - \Delta\varphi_{\text{L}_1|\text{M}_1} - \Delta\varphi_{\text{M}_1|\text{M}}.$$

$$\varepsilon_{\text{прав}} - \varepsilon_{\text{лев}} = \Delta\varphi_{\text{M}|\text{M}_1} + \Delta\varphi_{\text{M}_1|\text{L}_1} + \Delta\varphi_{\text{L}_2|\text{M}_2} + \Delta\varphi_{\text{M}_2|\text{M}}.$$

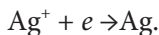
Сравнение уравнений приводит к

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon_{\text{прав}} - \varepsilon_{\text{лев}} = \varepsilon_+ - \varepsilon_-.$$

3.6. Примеры решения задач

Пример 3.1. Вычислите значение электродного потенциала электрода первого рода, полученного погружением серебряной пластинки в 0,1 моль/л раствор азотнокислого серебра при 298 К.

Решение. Реакция, протекающая на этом электроде, если он является катодом, будет иметь вид:



Стандартный электродный потенциал при 298 К равен $\varepsilon_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^{\circ} = 0,799 \text{ В}.$

Электродный потенциал данного электрода можно найти по уравнению Нернста:

$$\varepsilon_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = \varepsilon_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}}.$$

С учетом того, что активность твердого серебра (как и любого чистого твердого вещества) принято выражать в шкале мольных долей и поэтому она равна единице, последнее уравнение можно преобразовать:

$$\varepsilon_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = \varepsilon_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Ag}^+}.$$

И далее, с учетом соотношения между активностью иона и его концентрацией:

$$\varepsilon_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = \varepsilon_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln(c_{\text{Ag}^+} \gamma_{\pm}).$$

Электролит, в который опущена серебряная пластинка, является сильным электролитом, кроме того, концентрация этого электролита достаточно большая, поэтому *нельзя не учитывать силы взаимодействия между ионами и между ионами и молекулами растворителя в этом электролите, то есть средний ионный коэффициент активности нельзя принимать равным единице*. Его нужно или рассчитать по теории Дебая — Хюккеля (в соответствующем концентрационном диапазоне), или найти в справочниках. В 0,1 моль/л растворе AgNO_3 средний ионный коэффициент активности равен $\gamma_{\pm} = 0,734$.

$$\varepsilon_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = 0,799 + \frac{8,314 \cdot 298}{1 \cdot 96485} \ln(0,1 \cdot 0,734) = 0,732 \text{ В}.$$

Пример 3.2. Вычислите значение электродного потенциала электрода первого рода, полученного погружением серебряной пластинки в насыщенный водный раствор хромата серебра при 298 К.

Решение. Если сравнить рассматриваемую задачу с предыдущей, то можно отметить, что уравнения реакций и общий вид уравнения Нернста будут такими же. Отличия начинаются тогда, когда мы оцениваем силу межйонных взаимодействий в насыщенном растворе Ag_2CrO_4 . Если рассмотреть ионные равновесия в насыщенном растворе хромата серебра, то вначале это будет равновесие между твердым хроматом серебра и хроматом серебра,

растворенным при данной температуре. Количество растворенного хромата серебра чрезвычайно мало, так как это вещество относится к малорастворимым соединениям. И именно это (маленькое количество) способствует полной диссоциации соединения на ионы и тому, что в виду малого количества ионов силами взаимодействия между ними и между ионами и молекулами растворителя можно пренебречь. В этом случае средний ионный коэффициент активности ионов можно принять равным единице. Чтобы определить концентрацию ионов, нужно воспользоваться понятием произведения растворимости. Для хромата серебра при температуре 298 К произведение растворимости равно $4,7 \cdot 10^{-12}$.



Балансовые уравнения:

$$[\text{Ag}^+] = 2s; [\text{CrO}_4^{2-}] = s.$$

Выражение произведения растворимости имеет вид

$$L_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = (a_{\text{Ag}^+})^2 \cdot a_{\text{CrO}_4^{2-}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 4s^3.$$

Отсюда можно вычислить растворимость s , а затем найти концентрацию ионов серебра, которую потом нужно подставить в уравнение Нернста.

$$s = \sqrt[3]{L_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}/4} = \sqrt[3]{4,7 \cdot 10^{-12}/4} = 1,06 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Учитывая балансовые соотношения, получаем, что концентрация ионов серебра равна $2,12 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

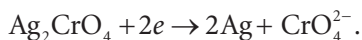
Следовательно, электродный потенциал будет равен

$$\varepsilon_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = \varepsilon_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_{\text{Ag}^+} = 0,799 + \frac{8,314 \cdot 298}{1 \cdot 96485} \ln(2,12 \cdot 10^{-4}) = 0,5816 \text{ В.}$$

Пример 3.3. В электроде второго рода Ag , Ag_2CrO_4 , CrO_4^{2-} при 298 К концентрация электролита, в качестве которого используется K_2CrO_4 , равна 0,001 моль/л. Вычислите электродный потенциал этого электрода.

Решение. Рассматриваемый электрод, как указано в условии и как следует из его схематичного изображения, представляет собой серебряную пластину, покрытую слоем малорастворимого соединения — хромата серебра, погруженную в раствор, содержащий анионы, аналогичные анионам малорастворимого соединения.

Электродная реакция на таком электроде (если он выступает в качестве катода) будет иметь вид:



Наблюдается восстановление ионов серебра из малорастворимого соединения до металлического серебра.

Стандартный электродный потенциал данного электрода равен

$$\varepsilon_{\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4, \text{Ag}}^{\circ} = 0,464 \text{ В.}$$

При записи уравнение Нернста для электродного потенциала нужно учитывать все члены уравнения электродной реакции, а не только окисленную и восстановленную форму.

$$\varepsilon_{\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4, \text{Ag}} = \varepsilon_{\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4, \text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}^{\text{TB}}}{(a_{\text{Ag}}^{\text{TB}})^2 a_{\text{CrO}_4^{2-}}}.$$

Это уравнение преобразуется затем в уравнение вида

$$\varepsilon_{\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4, \text{Ag}} = \varepsilon_{\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4, \text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{CrO}_4^{2-}},$$

так как активности твердых веществ выражаются в шкале мольных долей и поэтому равны единице. Концентрация раствора K_2CrO_4 , равна 0,001 моль/л, а ионная сила будет равна

$$I = \frac{1}{2}(1^2 \cdot 2c + 2^2 \cdot c) = 3c = 0,003 \text{ моль/л.}$$

Это означает, что для расчета среднего ионного коэффициента активности можно использовать предельный закон теории Дебая — Хюккеля.

$$\lg \gamma_{\pm} = -h |z_+ z_-| \sqrt{I}.$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,512 |1 \cdot 2| \sqrt{0,003} = -0,056. \quad \gamma_{\pm} = 0,879.$$

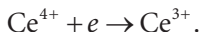
$$\varepsilon_{\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4, \text{Ag}} = 0,464 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln(0,001 \cdot 0,879) = 0,374 \text{ В.}$$

Пример 3.4. Вычислите значение электродного потенциала окислительно-восстановительного электрода, полученного погружением при 298 К и 1 атм металлической платины в раствор, содержащий 1,53 г/л $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ и 1,66 г/л $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

Решение. Указанный в условии задачи электрод относится к простым окислительно-восстановительным электродам, и его электродный потенциал можно найти по уравнению Нернста

$$\varepsilon_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} = \varepsilon_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ce}^{4+}}}{a_{\text{Ce}^{3+}}}.$$

Уравнение электродной реакции:



Стандартный электродный потенциал при 298 К равен

$$\varepsilon_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}}^{\circ} = 1,61 \text{ В.}$$

Переведем концентрации ионов в растворе в c -шкалу, имея в виду, что молярные массы равны, кг/моль:

$$M_{\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3} = 0,56839; M_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} = 0,33222.$$

$$c_{\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{1,53 \cdot 10^{-3}}{0,56839} = 0,0027 \text{ моль/л.}$$

$$c_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} = \frac{1,66 \cdot 10^{-3}}{0,33222} = 0,005 \text{ моль/л.}$$

Как известно, активность иона связана с его концентрацией. Например, для четырехвалентного иона церия справедливо соотношение:

$$a_{\text{Ce}^{4+}} = c_{\text{Ce}^{4+}} \gamma_{\text{Ce}^{4+}}.$$

Для решения этой задачи, воспользуемся справочными данными [7] о коэффициентах активности ионов при разной ионной силе раствора (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Значения коэффициентов активности некоторых ионов
в зависимости от ионной силы раствора при 298 К

Ионы	Ионная сила раствора, моль/л							
	0,001	0,002	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100	0,200
$\text{Fe}^{2+}; \text{Sn}^{2+}$	0,905	0,870	0,809	0,749	0,675	0,570	0,485	0,405
$\text{Fe}^{3+}; \text{Ce}^{3+}$	0,802	0,738	0,632	0,540	0,445	0,325	0,245	0,180
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,668	0,570	0,425	0,310	0,200	0,100	0,048	0,021
$\text{Ce}^{4+}; \text{Sn}^{4+}$	0,678	0,588	0,455	0,350	0,255	0,155	0,100	0,065
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	0,796	0,725	0,612	0,505	0,395	0,250	0,160	0,095

Рассчитаем ионную силу раствора. Она вычисляется по формуле $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$.

$$I = \frac{1}{2} (3^2 \cdot 2c_{\text{Ce}^{3+}} + 2^2 \cdot 3c_{\text{Ce}^{3+}} + 4^2 \cdot c_{\text{Ce}^{4+}} + 2^2 \cdot 2c_{\text{Ce}^{4+}}) = 15c_{\text{Ce}^{3+}} + 12c_{\text{Ce}^{4+}} = \\ = 15 \cdot 0,0027 + 12 \cdot 0,005 = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Далее работаем с таблицей и находим коэффициенты активности ионов при такой ионной силе раствора:

$$\gamma_{\text{Ce}^{3+}} = 0,245; \gamma_{\text{Ce}^{4+}} = 0,100.$$

Вычисляем электродный потенциал:

$$\varepsilon_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} = 1,61 + \frac{8,314 \cdot 298}{1 \cdot 96485} \ln \frac{0,005 \cdot 0,1}{0,0027 \cdot 0,245} = 1,6028 \text{ В.}$$

Пример 3.5. Определить величину электродного потенциала хингидронного электрода, погруженного в 0,1 моль/л раствор соляной кислоты.

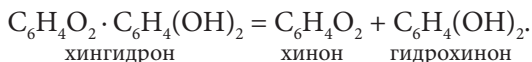
Решение. Хингидронный электрод образуется, если в исследуемый раствор поместить небольшое количество хингидрона и опустить платиновый электрод. Хингидрон — это эквимолеку-

лярное соединение хинона и гидрохинона. Это малорастворимое соединение.

Схематично хингидронный электрод записывается так:



В водном растворе хингидрон распадается на хинон и гидрохинон по реакции:



Электродную реакцию на этом электроде (если он выступает в качестве катода) можно выразить следующим уравнением:



Гидрохинон является слабой кислотой, что сужает диапазон линейной зависимости потенциала хингидронного электрода от pH. В кислых, нейтральных и слабощелочных средах (до pH = 8), то есть в растворах, в которых можно пренебречь реакцией диссоциации гидрохинона, уравнение Нернста имеет вид:

$$\varepsilon_{\text{хг}} = \varepsilon_{\text{хг}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{гх}}[a]^2}{a_{\text{х}}a_{\text{H}^+}^2}.$$

В указанном диапазоне pH эквимолекулярность хинона и гидрохинона не нарушается, и поэтому при 298 К можно записать

$$\varepsilon_{\text{хг}} = \varepsilon_{\text{хг}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[a]^2}{a_{\text{H}^+}^2} = \varepsilon_{\text{хг}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{[a]}.$$

Найдем средний ионный коэффициент активности в растворе соляной кислоты указанной концентрации по справочнику. Активность ионов водорода в 0,1 моль/л растворе соляной кислоты:

$$a_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+} \gamma_{\pm} = 0,1 \cdot 0,796 = 0,0796 \text{ моль/л.}$$

$$\varepsilon_{\text{хг}} = 0,699 + 0,059 \lg \frac{0,0796}{[1]} = 0,634 \text{ В.}$$

Пример 3.6. Как изменится рассчитанный в примере 3.5 электродный потенциал, если измерения проводить в 0,1 моль/л растворе уксусной кислоты?

Решение. Изменилась природа кислоты, и теперь хингидронный электрод работает в растворе слабой кислоты. Известно, что концентрация ионов в растворах слабых электролитов не равна начальной концентрации кислоты, ее нужно определить, используя понятие «константа ионизации слабой кислоты».

Закон химического равновесия для ионизации слабой кислоты:

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc][c]}.$$

Выразим все равновесные концентрации частиц через степень электролитической диссоциации

$$[H^+] = \alpha c_{HAc,0}; [HAc] = c_{HAc,0} - \alpha c_{HAc,0}; [Ac^-] = \alpha c_{HAc,0}.$$

Теперь закон ионных равновесий будет иметь вид:

$$K_a = \frac{\alpha^2 c_{HAc,0}}{(1-\alpha)[c]}.$$

Найдем степень электролитической диссоциации, решая квадратное уравнение

$$\alpha^2 c_{HAc,0} + K_a \alpha - K_a = 0$$

$$\alpha_{1,2} = \frac{-K_a \pm \sqrt{(K_a)^2 + 4c_{HAc,0}K_a}}{2c_{HAc,0}}.$$

Очевидно, что по смыслу подойдет лишь один положительный корень, следовательно, уравнение будет таким:

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{(K_a)^2 + 4c_{HAc,0}K_a}}{2c_{HAc,0}}.$$

Далее нужно подставить правильно все значения и вычислить степень диссоциации.

$$\alpha = \frac{-1,75 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1,75)^2 \cdot 10^{-10} + 4 \cdot 0,1 \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot 0,1} = 0,013.$$

Значит, концентрация ионов водорода равна

$$[H^+] = \alpha c_{HAc,0} = 0,013 \cdot 0,1 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов водорода довольно мала, и можно принять, что средний ионный коэффициент активности в растворе слабой кислоты будет равен единице, то есть активность примерно равна концентрации. Вычисляем электродный потенциал хингидронного электрода:

$$\varepsilon_{\text{хг}} = 0,699 + 0,059 \lg \frac{0,0013}{[1]} = 0,528 \text{ В.}$$

Из анализа полученных в этой и предыдущей задаче данных видно, что электродный потенциал хингидронного электрода при уменьшении концентрации ионов водорода будет уменьшаться.

Пример 3.7. Найти величину стандартного электродного потенциала магниевое электрода по термодинамическим характеристикам.

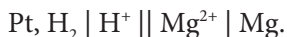
Решение. Термодинамическими характеристиками в данном случае можно рассматривать стандартные энтальпии образования веществ, участвующих в электродной реакции, и их стандартные энтропии.

Электродный потенциал — это ЭДС электрохимической цепи (слева водородный электрод, справа — исследуемый), и его можно рассчитать по формуле:

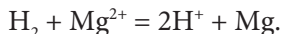
$$\varepsilon^{\circ} = -\frac{\Delta_r h - T \Delta_r s}{zF},$$

где $\Delta_r h$, $\Delta_r s$ — мольные изменения энтальпии и энтропии в ходе химической реакции, протекающей в электрохимической цепи.

Электродный потенциал магниевое электрода — это ЭДС гальванического элемента



Для расчета нужно учитывать всех участников токообразующей реакции, протекающей при работе данного ГЭ,



Найдем эти данные в справочной литературе и сгруппируем их в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Термодинамические свойства веществ и ионов данной реакции

Вещество, ион	$\Delta h_{\text{обр}}^{\circ}$, кДж/моль	Δs_{298}° , Дж/(моль · К)
Mg	0	32,68
$\text{Mg}^{2+}_{(\text{p-p})}$	-461,75	-119,66
H_2	0	130,52
$\text{H}^+_{(\text{p-p})}$	0	0

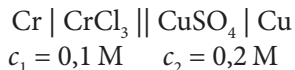
$$\Delta_r h_{298} = \sum v_k \Delta h_{\text{обр},298}^{\circ} = 2 \cdot 0 + 0 - 0 - (-461,75) = 461,75 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta_r s_{298} = \sum v_k \Delta s_{298}^{\circ} = 2 \cdot 0 + 32,68 - 130,5 - (-119,66) = 21,82 \text{ Дж/(моль · К)}$$

$$\text{Отсюда по формуле } \varepsilon_{\text{Mg}^{2+}, \text{Mg}}^{\circ} = -\frac{461750 - 298 \cdot 21,82}{2 \cdot 96500} = -2,36 \text{ В}.$$

Совпадает со справочным значением, которое равно -2,363 В.

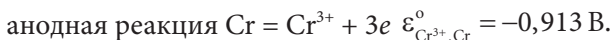
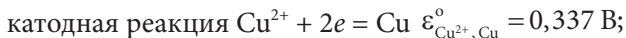
Пример 3.8. Записать реакции, протекающие на электродах, итоговую реакцию в гальваническом элементе



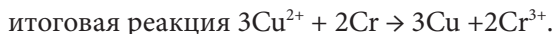
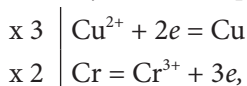
и рассчитать по справочным данным электродвижущую силу данного гальванического элемента при 298 К.

Решение. Данный в задаче гальванический элемент относится к химическим гальваническим элементам с переносом. Диффузионный потенциал, который возникает на границе раздела двух

растворов, элиминирован солевым мостиком. На электродах протекают следующие реакции:



При записи итоговой реакции нужно найти наименьшее общее кратное числу электронов и умножить каждый член уравнения на соответствующий коэффициент:



Запишем уравнение Нернста по этой итоговой реакции

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{6F} \ln \frac{(a_{\text{Cu}}^{\text{TB}})^3 (a_{\text{Cr}^{3+}})^2}{(a_{\text{Cr}}^{\text{TB}})^2 (a_{\text{Cu}^{2+}})^3}.$$

В электрохимии принято активности твердых веществ выражать в шкале мольных долей, поэтому активности металлов меди и хрома будут равны единице. Активности ионов, как известно, равны произведению концентрации раствора на средний ионный коэффициент активности иона в этом растворе

$$a_{\text{Cr}^{3+}} = c_{\text{Cr}^{3+}} \cdot \gamma_{\pm}; \quad a_{\text{Cu}^{2+}} = c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot \gamma'_{\pm}.$$

Средние ионные коэффициенты активности удобнее всего определять по справочным таблицам. Нужно обязательно знать тип раствора электролита, потому что средний ионный коэффициент активности в растворах разной природы, естественно, будет разным (табл. 3.3).

Выбрав по таблице нужный для расчета раствор и определив, чему равен средний ионный коэффициент активности в этом растворе, получим следующую запись уравнения Нернста:

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}}^{\circ} - \frac{0,0257}{6} \ln \frac{(c_{\text{CrCl}_3})(\gamma_{\pm})_{\text{CrCl}_3}}{(c_{\text{CuSO}_4})(\gamma_{\pm})_{\text{CuSO}_4}}.$$

Таблица 3.3

Значения средних ионных коэффициентов активности в водных растворах хрома разной природы

Электролит	Концентрация раствора, моль/л		
	0,1	0,2	0,3
CrCl_3	0,331	0,298	0,294
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	0,319	0,285	0,279
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	0,0458	0,030	0,0238
CuCl_2	0,510	0,457	0,431
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,512	0,461	0,440
CuSO_4	0,150	0,104	0,0829

Подстановка всех числовых значений приводит к следующему выражению

$$E = 0,337 - (-0,913) - \frac{0,0257}{6} \ln \frac{0,1 \cdot 0,331}{0,2 \cdot 0,104} = 1,248 \text{ В.}$$

Пример 3.9. Охарактеризуйте приведенные далее электроды и составьте из них гальванический элемент. Назовите тип гальванического элемента и рассчитайте его ЭДС.

Электрод I: $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ ($c_{\text{AgNO}_3} = 0,5$ моль/л).

Электрод II: $\text{AgBr}, \text{Ag} | \text{Br}^-$ ($c_{\text{KBr}} = 0,1$ моль/л).

Решение. Электрод I относится к электродам первого рода, а электрод II — к электродам второго рода. При составлении гальванического элемента сначала нужно определить, какой из этих электродов будет расположен справа, а какой — слева. На правом электроде должно идти восстановление, он должен иметь более положительный потенциал. Предварительное заключение можно сделать, сравнив стандартные электродные потенциалы.

$$\varepsilon_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^\circ = 0,7792 \text{ В; } \varepsilon_{\text{AgBr}, \text{Ag}, \text{Br}^-}^\circ = 0,0732 \text{ В.}$$

Сравнение стандартных электродных потенциалов позволяет предположить следующую схему гальванического элемента:



При записи схемы гальванического элемента учтено, что мы элиминировали диффузионный потенциал, используя солевой мостик (на схеме это отображено двумя вертикальными чертами между растворами).

Реакции на электродах будут следующими:

- катодная реакция: $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$;
- анодная реакция: $\text{Ag} + \text{Br}^- = \text{AgBr} + e$;
- суммарная (итоговая) реакция: $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}$.

Стандартная ЭДС гальванического элемента равна

$$E^\circ = \varepsilon_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^\circ - \varepsilon_{\text{AgBr}, \text{Ag}, \text{Br}^-}^\circ = 0,7792 - 0,0732 = 0,7260 \text{ В.}$$

Уравнение Нернста, записанное по итоговой реакции, для всего гальванического элемента:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{AgBr}}}{(a_{\text{Ag}^+})(a_{\text{Br}^-})} = E^\circ - \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{(c_{\text{Ag}^+} \gamma_{\pm})(c_{\text{Br}^-} \gamma'_{\pm})},$$

где γ_{\pm} и γ'_{\pm} — средние ионные коэффициенты активности в растворах AgNO_3 и KBr указанных концентраций соответственно.

$$E = 0,726 - \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{(0,5 \cdot 0,536) \cdot (0,1 \cdot 0,772)} = 0,627 \text{ В.}$$

Пример 3.10. При 298 К рассчитать ЭДС гальванического элемента, схема которого приведена ниже:



$$p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ атм}; \quad c_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М} \quad p_{\text{Cl}_2} = 2 \text{ атм}$$

Решение. Данный гальванический элемент относится к концентрационным гальваническим элементам без переноса. Электродвижущую силу таких элементов удобно рассчитывать как разность электродных потенциалов электродов по формуле

$$E = \varepsilon_{\text{прав}} - \varepsilon_{\text{лев}},$$

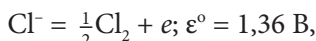
$$\text{где } \varepsilon_{\text{прав}} = \varepsilon_{\text{прав}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}}.$$

На правом электроде идет восстановление:



$$\varepsilon_{\text{прав}} = 1,36 + 0,059 \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}}{c_{\text{KCl}} \cdot \gamma_{\pm}} = 1,36 + 0,059 \lg \frac{2}{0,01 \cdot 0,902} = 1,498 \text{ В}.$$

На левом электроде идет окисление:



$$\varepsilon_{\text{лев}} = 1,36 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}} = 1,36 + 0,059 \lg \frac{1}{0,01 \cdot 0,902} = 1,481 \text{ В}.$$

$$E = \varepsilon_{\text{прав}} - \varepsilon_{\text{лев}} = 1,498 - 1,481 = 0,017 \text{ В}.$$

Пример 3.11. Электродвижущая сила гальванического элемента, схема которого



при температуре 295 К равна 0,642 В. Запишите уравнения реакций, протекающих на электродах, и суммарную реакцию. Определите величину стандартного электродного потенциала кадмиевого электрода при температуре 295 К из данных по измерению ЭДС.

Решение. Значение потенциала исследуемого электрода находится по экспериментально найденной величине ЭДС гальванического элемента, составленного из кадмиевого электрода и электрода второго рода, в качестве которого в работе используется насыщенный хлоридсеребряный электрод. Электродный потенциал хлоридсеребряного электрода можно вычислить по формуле

$$\varepsilon_{\text{xc}} = \varepsilon_{\text{xc}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-},$$

где ε_{xc} — электродный потенциал хлоридсеребряного электрода;

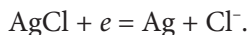
$\varepsilon_{\text{xc}}^{\circ}$ — стандартный электродный потенциал хлоридсеребряного электрода;

a_{Cl^-} — активность анионов Cl^- .

Но для случая, когда используется насыщенный раствор хлористого калия, активность анионов будет величиной четко определенной при каждой температуре, и электродный потенциал так называемого насыщенного хлоридсеребряного электрода удобно вычислять по другой формуле, в которую уже заложена зависимость этого потенциала от температуры:

$$\varepsilon_{\text{xc}} = 0,198 + 0,00064 (298 - T).$$

На правом электроде ГЭ, то есть на хлоридсеребряном электроде происходит восстановление



На левом (кадмиевом) электроде происходит окисление



Токообразующая реакция в гальваническом элементе имеет вид



Поскольку в данной задаче значение хлоридсеребряного электрода удобно вычислить по приведенной формуле, то величину ЭДС гальванического элемента логично рассчитывать как разность электродных потенциалов

$$E = \varepsilon_{\text{xc}} - \varepsilon_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}}.$$

Электродный потенциал кадмиевого электрода рассчитывается по уравнению Нернста

$$\varepsilon_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}} = \varepsilon_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln(c_{\text{Cd}^{2+}} \cdot \gamma_{\pm}).$$

Из сочетания уравнений следует:

$$\varepsilon_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}}^{\circ} = \varepsilon_{\text{xc}} - E - \frac{RT}{2F} \ln(c_{\text{Cd}^{2+}} \cdot \gamma_{\pm}).$$

Расчеты с использованием ЭДС относятся к таким, в которых нужно очень осторожно относиться к округлению значений. Лучше учитывать три-четыре знака после запятой. Средний ионный коэффициент активности в растворе CdSO_4 указанной концентрации равен 0,061.

В данной задаче коэффициент перед логарифмом нужно рассчитывать. Часто используемые при решении задач в уравнении Нернста коэффициенты типа $RT/F = 0,0257$ перед натуральным логарифмом или $RT/F = 0,059$ перед десятичным логарифмом использовать нельзя, так как они вычислены для температуры 298 К, а в условии этой задачи другая температура.

Вычисление электродного потенциала хлоридсеребряного электрода при температуре 295 К приводит к следующему результату

$$\varepsilon_{\text{xc}} = 0,198 + 0,00064 (298 - 295) = 0,1999 \text{ В.}$$

Стандартный электродный потенциал кадмиевого электрода при 295 К равен

$$\varepsilon_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}}^{\circ} = 0,1999 - 0,642 - \frac{8,314 \cdot 295}{2 \cdot 96500} \ln(0,5 \cdot 0,061) = -0,3984 \text{ В.}$$

Пример 3.12. Известно, что ЭДС гальванического элемента, составленного из электрода I и электрода II, при 298 К равна 1,089 В. Определите по этим данным активность ионов в растворе электролита электрода I и сопоставьте с рассчитанной из справочных данных.

Электрод I: $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$; ($c_{\text{ZnCl}_2} = 0,1$ моль/л).

Электрод II: $\text{AgCl}, \text{Ag} | \text{Cl}^-$; ($c_{\text{KCl}} = 0,1$ моль/л).

Решение. Электрод I относится к электродам первого рода, а электрод II — к электродам второго рода. Чтобы составить ГЭ, нужно определить, какой из этих электродов будет расположен справа, а какой — слева. Предварительное заключение можно сделать, сравнив стандартные электродные потенциалы:

$$\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^{\circ} = -0,763 \text{ В}; \quad \varepsilon_{\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cl}^-}^{\circ} = 0,222 \text{ В.}$$

Сравнение стандартных электродных потенциалов позволяет предположить следующую схему гальванического элемента:



При записи схемы гальванического элемента мы элиминировали диффузионный потенциал, используя солевой мостик.

Реакции на электродах будут следующими:

- катодная реакция: $\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$;
- анодная реакция: $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e$;
- суммарная (итоговая) реакция: $\text{Zn} + 2\text{AgCl} = 2\text{Ag} + 2\text{Cl}^- + \text{Zn}^{2+}$.

Стандартная ЭДС гальванического элемента при 298 К равна

$$E^{\circ} = \varepsilon_{\text{xc}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^{\circ} = 0,222 - (-0,763) = 0,985 \text{ В}.$$

Уравнение Нернста, записанное по итоговой реакции, для всего гальванического элемента:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{Ag}})^2 (a_{\text{Cl}^-})^2 a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{AgCl}} a_{\text{Zn}}},$$

причем активности твердых веществ, поскольку их принято выражать в шкале мольных долей, равны единице.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \left[(c_{\text{Cl}^-} \cdot \gamma_{\pm})^2 a_{\text{Zn}^{2+}} \right],$$

где γ_{\pm} — средний ионный коэффициент активности в растворе 0,1 М растворе KCl, равный 0,770.

Из последней формулы можно выразить соотношения, позволяющие рассчитать активность ионов в растворе электролита первого электрода:

$$\ln a_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{E^{\circ} - E - \frac{RT}{F} \ln (c_{\text{Cl}^-} \cdot \gamma_{\pm})}{RT/2F} = A; \quad a_{\text{Zn}^{2+}} = \exp(A).$$

Проводим расчеты:

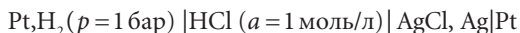
$$\ln a_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{0,985 - 1,089 - 0,0257 \ln(0,1 \cdot 0,77)}{0,0257/2} = -2,965.$$

$$a_{\text{Zn}^{2+}} = \exp(-2,965) = 0,0515. [a] = 1 \text{ моль/л.}$$

Для сопоставления полученной из данных ЭДС активности со справочными данными воспользуемся формулой $a_{\text{Zn}^{2+}} = c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \gamma_{\pm}$.

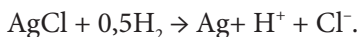
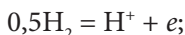
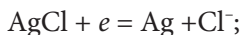
Средний ионный коэффициент активности в растворе хлорида цинка концентрации 0,1 моль/л равен 0,515. Активность, вычисленная по справочным данным равна 0,0515, что совпадает с активностью, определенной по данным измерения ЭДС.

Пример 3.13. Стандартная ЭДС гальванического элемента



выражается по уравнению $E^\circ = 0,2366 - 4,856 \cdot 10^{-4}(T - 273)$. Вычислите значения $\Delta_r g^\circ$, $\Delta_r s^\circ$, $\Delta_r h^\circ$ для протекающей в элементе реакции при 298 К.

Решение. Запишем реакции на электродах и итоговую реакцию, протекающую в этом элементе:



Значение стандартной ЭДС найдем из уравнения

$$E^\circ = 0,2366 - 4,856 \cdot 10^{-4}(298 - 273) = 0,22446 \text{ В.}$$

Найдем значение стандартной мольной энергии Гиббса токообразующей реакции

$$\Delta_r g^\circ = -zFE^\circ = -1 \cdot 96485 \cdot 0,22446 = -21657 \text{ Дж/моль.}$$

Стандартную мольную энтропию протекающей в гальваническом элементе реакции можно рассчитать, используя значения температурного коэффициента ЭДС, который определяется из приведенного в условии задачи уравнения:

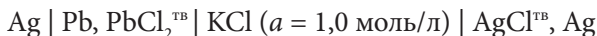
$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -4,856 \cdot 10^{-4} \text{ В/К.}$$

$$\Delta_r s = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 1 \cdot 96485 \cdot (-4,856 \cdot 10^{-4}) = -46,85 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Стандартную мольную энтальпию реакции находим

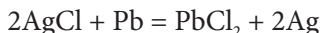
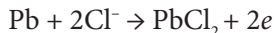
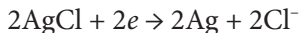
$$\Delta_r h^\circ = \Delta_r g^\circ + T \Delta_r s^\circ = -21657 - 298 \cdot 46,85 = -35618 \text{ Дж/моль.}$$

Пример 3.14. Рассчитайте величину стандартной электродвижущей силы гальванического элемента



по термодинамическим данным и сравните ее с величиной, вычисленной по стандартным электродным потенциалам.

Решение. Согласно схеме ГЭ этот элемент является элементом без переноса и составлен из двух электродов второго рода, помещенных в раствор хлорида калия единичной активности. Реакции на электродах имеют следующий вид:



$$-\Delta_r g^\circ = zFE^\circ; E^\circ = -\frac{\Delta_r g^\circ}{zF}; \Delta_r g_{298}^\circ = \Delta_r h_{298}^\circ - 298 \cdot \Delta_r s_{298}^\circ;$$

$$\Delta_r h_{298}^\circ = \sum \nu_k \Delta h_{\text{обр},298}^\circ; \Delta_r s_{298}^\circ = \sum \nu_k \Delta s_{298}^\circ.$$

Таблица 3.4

Термодинамические свойства веществ и ионов данной реакции

Вещество	$\Delta h_{\text{обр},298}^\circ$, кДж/моль	Δs_{298}° , Дж/(моль · К)
Ag	0	42,55
AgCl	-126,78	96,23
Pb	0	64,81
PbCl ₂	-359,82	135,98

$$\Delta_r h_{298} = \sum v_k \Delta h_{\text{обр},298}^{\circ} = -359,82 - 2 \cdot (-126,78) = -106,26 \text{ кДж/моль.}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r s_{298} &= \sum v_k \Delta s_{298}^{\circ} = 2 \cdot 42,55 + 135,98 - 64,81 - 2 \cdot 96,23 = \\ &= -36,19 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}. \end{aligned}$$

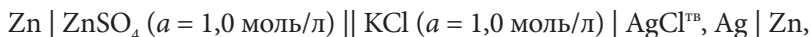
$$\Delta_r g_{298}^{\circ} = \Delta_r h_{298}^{\circ} - 298 \cdot \Delta_r s_{298}^{\circ} = -106260 + 298 \cdot 36,19 = -95475,4.$$

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta_r g^{\circ}}{zF} = \frac{95475,4}{2 \cdot 96500} = 0,495 \text{ В.}$$

Рассчитаем значение стандартной ЭДС по стандартным электродным потенциалам

$$E^{\circ} = \varepsilon_{+}^{\circ} - \varepsilon_{-}^{\circ} = 0,222 - (-0,268) = 0,490 \text{ В.}$$

Пример 3.15. Сравните значение стандартной ЭДС гальванического элемента



вычисленное по термодинамическим данным со значением, полученным через стандартные электродные потенциалы.

Решение. Алгоритм решения аналогичен предыдущей задаче, но ГЭ составлен таким образом, что в итоговой реакции, помимо веществ, будут фигурировать не только вещества, но и ионы.

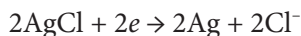


Таблица 3.5

Термодинамические свойства веществ в данной реакции

Вещество, ион	$\Delta h_{\text{обр},298}^{\circ}$, кДж/моль	Δs_{298}° , Дж/(моль · К)
Ag	0	42,55
AgCl	-126,78	96,23
$\text{Cl}_{(\text{p-p})}^{-}$	-167,07	56,74
Zn	0	41,63
$\text{Zn}_{(\text{p-p})}^{2+}$	-153,64	-110,63



$$\Delta_r h_{298} = \sum \nu_k \Delta h_{\text{офр}, 298}^{\circ} = 153,64 + 2 \cdot (-167,07) - 2 \cdot (-126,78) = -234,22 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r s_{298} = \sum \nu_k \Delta s_{298}^{\circ} = 2 \cdot 42,55 + 2 \cdot 56,74 + (-110,63) - 41,63 - 2 \cdot 96,23 = -146,14 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

$$\Delta_r g_{298}^{\circ} = \Delta_r h_{298}^{\circ} - 298 \Delta_r s_{298}^{\circ} = -234220 + 298 \cdot 146,14 = -190670,3 \text{ кДж/моль}$$

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta_r g^{\circ}}{zF} = \frac{190670,3}{2 \cdot 96500} = 0,988 \text{ В}.$$

Рассчитаем значение стандартной ЭДС по стандартным электродным потенциалам

$$E^{\circ} = \varepsilon_{+}^{\circ} - \varepsilon_{-}^{\circ} = 0,222 - (-0,763) = 0,985 \text{ В}.$$

Пример 3.16. При 293 К рассчитать значение диффузионного потенциала, возникающего на границе соприкосновения двух растворов хлорида натрия, концентрации которых 0,01 и 0,001 моль/л. Как изменится диффузионный потенциал, если в соприкосновении будут находиться растворы хлорида лития и хлорида натрия одинаковой (0,01 моль/л) концентрации?

Решение. Диффузионный потенциал, возникающий на границе двух растворов в некоторых частных случаях можно рассчитать. Если растворы одинаковые по природе, но разной концентрации, то расчет проводится по формуле:

$$\varepsilon_{\text{диф}} = \pm \frac{\lambda_{+} - \lambda_{-}}{\lambda_{+} + \lambda_{-}} \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}, (a_2 > a_1).$$

Если диффузионный потенциал возникает между электролитами одинаковой концентрации, но разной природы, и если эти

электролиты имеют по одинаковому иону, то диффузионный потенциал можно найти по формуле

$$\varepsilon_{\text{диф}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1},$$

где $\lambda_2 > \lambda_1$, и это ионная электропроводность неодинаковых ионов.

Воспользовавшись этими формулами, а также справочной информацией о подвижностях различных ионов, получим значения диффузионного потенциала. Примем подвижности ионов в растворах равными предельным подвижностям. Подвижность ионов при указанной в условиях задачи температуре найдем по формуле

$$\lambda_{o,T} = \lambda_{o,298} \left[1 + \alpha (T - 298) \right].$$

Для удобства проведем расчеты, заполняя табл. 3.6

Средний ионный коэффициент активности в растворе 0,001 моль/л NaCl равен 0,965; а в растворе 0,1 моль/л — 0,778.

Рассчитываем диффузионный потенциал для случая, когда растворы одинаковой природы, но разной концентрации.

$$\varepsilon_{\text{диф}} = \pm \frac{(44,89 - 68,99) \cdot 10^{-4}}{(44,89 + 68,99) \cdot 10^{-4}} \frac{8,314 \cdot 293}{96485} \ln \frac{0,1 \cdot 0,778}{0,001 \cdot 0,965} = -0,023 \text{ В.}$$

Рассчитываем диффузионный потенциал, когда растворы одинаковой концентрации имеют одинаковый ион и разную природу второго иона.

$$\varepsilon_{\text{диф}} = \frac{8,314 \cdot 293}{96485} \ln \frac{44,89 \cdot 10^{-4}}{34,17 \cdot 10^{-4}} = 0,007 \text{ В.}$$

Пример 3.17. По данным о значениях стандартных электродных потенциалов определить значение величины произведения активности хлорида серебра.

Решение. По данным о стандартных электродных потенциалах можно вычислить константы равновесия реакций, совпадающих

с итоговой (результатирующей) реакцией в гальваническом элементе. Так, определительное выражение константы равновесия имеет вид:

$$\ln K_r = -\frac{\Delta_r g^\circ}{RT}.$$

Таблица 3.6

Подвижности ионов

Ион	$\lambda_o \cdot 10^4, (\text{См} \cdot \text{м}^2)/\text{моль}$	$\alpha \cdot 10^2$	$\lambda_{o,T} \cdot 10^4, (\text{См} \cdot \text{м}^2)/\text{моль}$
Cl^-	76,4	1,94	$76,4[1 + 0,0194(293 - 298)] = 68,99$
Na^+	50,1	2,08	$50,1[1 + 0,0208(293 - 298)] = 44,89$
Li^+	38,6	2,14	$38,6[1 + 0,0214(293 - 298)] = 34,47$

Стандартную мольную энергию Гиббса итоговой реакции в гальваническом элементе можно найти через стандартную ЭДС этого элемента:

$$-\Delta_r g^\circ = zFE^\circ; \ln K_r = \frac{zFE^\circ}{RT}.$$

Величину стандартной ЭДС гальванического элемента можно рассчитать через стандартные электродные потенциалы катода и анода:

$$E^\circ = \varepsilon_+^\circ - \varepsilon_-^\circ.$$

Таким образом, для определения по стандартным электродным потенциалам константы равновесия какой-либо реакции необходимо составить гипотетический гальванический элемент, в котором бы протекала та итоговая реакция, величину константы равновесия которой нам нужно найти.

В данной задаче мысленно составляем гальванический элемент, одним электродом которого является электрод первого рода того же металла, что и катион малорастворимого соединения, то есть серебряный, а вторым электродом — электрод второго рода, в котором присутствует такое же малорастворимое соединение, произведение активности которого нужно определить, то есть хлорсеребряный электрод.

Для нашего примера схема гипотетического ГЭ:



Запишем электродные реакции:

- катодная реакция: $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$, $\varepsilon_+^\circ = 0,799 \text{ В}$;
- анодная реакция: $\text{Ag} + \text{Cl}^- = \text{AgCl} + e$, $\varepsilon_-^\circ = 0,222 \text{ В}$;
- итоговая реакция: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$.

Стандартная ЭДС равна

$$E^\circ = \varepsilon_+^\circ - \varepsilon_-^\circ = 0,799 - 0,222 = 0,577 \text{ В}.$$

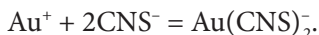
Этой реакции соответствует константа равновесия

$$K_r = \frac{1}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}} = \frac{1}{L_{\text{AgCl}}}; \quad \ln K_r = \frac{zFE^\circ}{RT} = \frac{1 \cdot 96485,3 \cdot 0,577}{8,314 \cdot 298} = 22,47;$$

$$K_r = 5,738 \cdot 10^9; \quad L_{\text{AgCl}} = 1,74 \cdot 10^{-10}.$$

Пример 3.18. Определите константу устойчивости комплексного иона $\text{Au}(\text{CNS})_2^-$, используя стандартные электродные потенциалы.

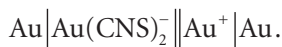
Решение. Запишем уравнение реакции, характеризующее константой устойчивости комплексного иона $\text{Au}(\text{CNS})_2^-$:



Для нахождения константы устойчивости $\text{Au}(\text{CNS})_2^-$ составим гипотетический ГЭ, в котором итоговая реакция была бы такой же, как и формуле. Этот элемент должен состоять из электрода первого рода, в котором реакция восстановления катиона будет проходить из простого раствора, то есть состоять из электрода $\text{Au}^+|\text{Au}$, и электрода тоже первого рода, но в котором будут ионы металла в виде комплексного соединения, а не в виде простых ионов металла $\text{Au}|\text{Au}(\text{CNS})_2^-$. Согласно справочным данным стандартные электродные потенциалы этих электродов равны

$$\varepsilon_{\text{Au}^+, \text{Au}}^\circ = 1,7 \text{ В}; \quad \varepsilon_{\text{Au}, \text{Au}(\text{CNS})_2^-}^\circ = 0,69 \text{ В}.$$

Гальванический элемент будут составлен следующим образом:



Запишем реакции на электродах:

- катодная реакция: $\text{Au}^+ + e = \text{Au}$;
- анодная реакция: $\text{Au} + 2\text{CNS}^- = \text{Au}(\text{CNS})_2^- + e$;
- итоговая реакция: $\text{Au}^+ + 2\text{CNS}^- = \text{Au}(\text{CNS})_2^-$.

Величина стандартной ЭДС данного гальванического элемента

$$E^\circ = \varepsilon_+^\circ - \varepsilon_-^\circ = 1,7 - 0,69 = 1,01 \text{ В.}$$

Итоговая реакция совпадает с реакцией образования комплексного иона.

$$K_{1,2} = \frac{[\text{Au}(\text{CNS})_2^-]}{[\text{Au}^+][\text{CNS}^-]^2} = K_r.$$

$$\ln K_r = \frac{zFE^\circ}{RT} = \frac{1 \cdot 96485,3 \cdot 1,01}{8,314 \cdot 298} = 39,33; \quad K_r = 1,2 \cdot 10^{17}.$$

Пример 3.19. Электродвижущая сила (E , В) гальванического элемента



была измерена при температуре 313 К в серии опытов с различными значениями концентрации соляной кислоты c_{HCl} , моль/л.

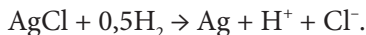
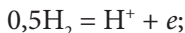
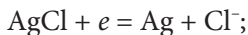
c_{HCl} , моль/л	0,001	0,1	0,05	0,10
E , В	0,586	0,465	0,383	0,348

Можно принять, что зависимость E от $\sqrt{c_{\text{HCl}}}$ при малых концентрациях близка к линейной. Нужно найти по этим данным значение среднего ионного коэффициента активности в растворе соляной кислоты концентрации 0,023 моль/л.

Решение. Особенность этой задачи в том, что задано значение температуры, отличное от 298 К, то есть от того, при котором при-

ведены значения стандартных электронных потенциалов в справочниках. Поэтому величину стандартной ЭДС необходимо найти графически.

Запишем реакции на электродах и итоговую реакцию в гальваническом элементе:



Уравнение Нернста будет иметь вид:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-} a_{\text{H}^+} [p]^{0,5}}{[c]^2 \sqrt{p_{\text{H}_2}}} = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Cl}^-} c_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}^\circ \gamma_{\text{H}^+}^\circ}{[c]^2} = \\ &= E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \frac{c_{\text{HCl}}}{[c]^2} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm, \text{HCl}}^\circ. \end{aligned}$$

Запишем уравнение в виде, удобном для дальнейших расчетов:

$$E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{c_{\text{HCl}}}{[c]^2} = E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm, \text{HCl}}^\circ.$$

Слева в этом уравнении находятся заданные по условию величины. То, что расположено справа в уравнении, позволяет найти величину стандартной ЭДС при заданной температуре: если $\sqrt{c_{\text{HCl}}} \rightarrow 0$,

то $E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{c_{\text{HCl}}}{[c]^2} = E^\circ$, то есть при помощи экстраполяции зависи-

мости на нулевое значение $\sqrt{c_{\text{HCl}}}$ можно найти E° . Дополним данные условия результатами расчетов (табл. 3.7).

Используя данные таблицы, строим графическую зависимость левой части расчетного уравнения от корня квадратного от концентрации (рис. 3.1)

Величину стандартной ЭДС находят экстраполяцией зависимости на нулевое значение корня квадратного концентрации раствора. Причем экстраполяцию нужно проводить по ходу движения зависимости, а не обязательно линейно. Получаем, что $E^\circ = 0,2115$ В. Да-

лее проводим расчеты по определению среднего ионного коэффициента активности в 0,023 моль/л растворе HCl. Для этого вычисляем, чему равен корень квадратный из этой концентрации: он равен 0,152. Восстанавливаем перпендикуляр на рис. 3.1 к зави-

симости, считываем полученное значение: $E + \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{HCl}} = 0,218$.

Вычисляем средний ионный коэффициент активности по формуле:

$$\ln \gamma_{\pm, \text{HCl}} = \frac{E^{\circ} - \left(E + \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{HCl}} \right)}{\frac{2RT}{F}} = -0,120.$$

$$\gamma_{\pm, \text{HCl}} = 0,887.$$

Таблица 3.7

Данные задачи и результаты расчетов

$c_{\text{HCl}}, \text{ моль/л}$	$\sqrt{c_{\text{HCl}}}, (\text{моль/л})^{0,5}$	$E, \text{ В}$	$E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{c_{\text{HCl}}}{[c]^2}, \text{ В}$
0,001	0,0316	0,586	0,213
0,01	0,1	0,465	0,216
0,05	0,223	0,383	0,221
0,10	0,316	0,348	0,224

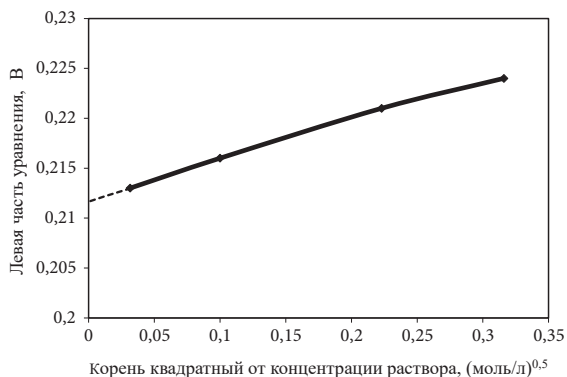


Рис. 3.1. Графическая зависимость для определения стандартной ЭДС

3.7. Многовариантные задачи

При решении задач 3.1–3.17 необходимо написать уравнения реакций, протекающих на электродах гальванического элемента, и уравнение итоговой реакции. Кроме того, нужно записать уравнение Нернста по итоговой реакции.

Задача 3.1. При 298 К найти значение стандартной электродвижущей силы гальванического элемента, приведенного в табл. 3.8, по термодинамическим данным и сравнить полученное значение с ЭДС, вычисленной через стандартные электродные потенциалы.

Таблица 3.8

Данные для задачи 3.1 по вариантам

Вариант	Схема гальванического элемента
1	$\text{Ag}, \text{AgBr}^{\text{TB}} \mid \text{KBr} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{Hg}_2\text{Br}_2^{\text{TB}}, \text{Hg} \mid \text{Ag}$
2	$\text{Ag} \mid \text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{HCl} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{AgCl}^{\text{TB}}, \text{Ag}$
3	$\text{Pb}, \text{PbCl}_2^{\text{TB}} \mid \text{HCl} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{H}_2, \text{Pt} \mid \text{Pb}$
4	$\text{Pb}, \text{PbCl}_2^{\text{TB}} \mid \text{CuCl}_2 (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{Cu} \mid \text{Pb}$
5	$\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{AgCl}^{\text{TB}}, \text{Ag} \mid \text{Zn}$
6	$\text{Pb} \mid \text{Cd} \mid \text{CdSO}_4 (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{PbSO}_4^{\text{TB}} \mid \text{Pb}$
7	$\text{Pb}, \text{PbSO}_4^{\text{TB}} \mid \text{CuSO}_4 (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{Cu} \mid \text{Pb}$
8	$\text{Pb}, \text{PbSO}_4^{\text{TB}} \mid \text{K}_2\text{SO}_4 (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4^{\text{TB}}, \text{Hg} \mid \text{Pb}$
9	$\text{Pb}, \text{PbCl}_2^{\text{TB}} \mid \text{KCl} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2^{\text{TB}}, \text{Hg} \mid \text{Pb}$
10	$\text{Pb}, \text{PbBr}_2^{\text{TB}} \mid \text{KBr} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{AgBr}^{\text{TB}}, \text{Ag} \mid \text{Pb}$
11	$\text{Ag} \mid \text{Pb}, \text{PbCl}_2^{\text{TB}} \mid \text{HCl} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{AgCl}^{\text{TB}}, \text{Ag}$
12	$\text{Ag} \mid \text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{HCl} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2^{\text{TB}}, \text{Hg} \mid \text{Ag}$
13	$\text{Pb} \mid \text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{PbSO}_4^{\text{TB}} \mid \text{Pb}$
14	$\text{Pb} \mid \text{Fe} \mid \text{FeSO}_4 (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{PbSO}_4^{\text{TB}} \mid \text{Pb}$
15	$\text{Fe} \mid \text{FeCl}_2 (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{AgCl}^{\text{TB}}, \text{Ag} \mid \text{Fe}$
16	$\text{Cd} \mid \text{CdCl}_2 (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{AgCl}^{\text{TB}}, \text{Ag} \mid \text{Cd}$
17	$\text{Cd} \mid \text{CdCl}_2 (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{PbCl}_2^{\text{TB}}, \text{Pb} \mid \text{Cd}$
18	$\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{PbCl}_2^{\text{TB}}, \text{Pb} \mid \text{Zn}$
19	$\text{Fe} \mid \text{FeCl}_2 (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{PbCl}_2^{\text{TB}}, \text{Pb} \mid \text{Fe}$
20	$\text{Ag} \mid \text{Pb}, \text{PbCl}_2^{\text{TB}} \mid \text{KCl} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{AgCl}^{\text{TB}}, \text{Ag}$

Задача 3.2. Составлена электрохимическая цепь, схема которой приведена в табл. 3.9. Вычислите стандартный электродный потенциал электрода, находящегося в паре с водородным электродом, по термодинамическим данным и сравните со справочной величиной.

Таблица 3.9

Данные для задачи 3.2 по вариантам

Вариант	Электрод
1	$\text{Co} \mid \text{Co}^{2+} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \parallel \text{H}^+ (a = 1 \text{ моль/л}) \mid \text{H}_2 (1 \text{ атм}), \text{Pt}$
2	$\text{Cu} \mid \text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ атм}) \mid \text{H}^+ (a = 1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Cu}^{2+} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{Cu}$
3	$\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \parallel \text{H}^+ (a = 1 \text{ моль/л}) \mid \text{H}_2 (1 \text{ атм}), \text{Pt}$
4	$\text{Cu} \mid \text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ атм}) \mid \text{H}^+ (a = 1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Cu}^+ (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{Cu}$
5	$\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \parallel \text{H}^+ (a = 1 \text{ моль/л}) \mid \text{H}_2 (1 \text{ атм}), \text{Pt}$
6	$\text{Ca} \mid \text{Ca}^{2+} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \parallel \text{H}^+ (a = 1 \text{ моль/л}) \mid \text{H}_2 (1 \text{ атм}), \text{Pt}$
7	$\text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ атм}) \mid \text{H}^+ (a = 1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Ag}^+ (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{Ag} \mid \text{Pt}$
8	$\text{Ba} \mid \text{Ba}^{2+} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \parallel \text{H}^+ (a = 1 \text{ моль/л}) \mid \text{H}_2 (1 \text{ атм}), \text{Pt}$
9	$\text{Ca} \mid \text{Ca}^{2+} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \parallel \text{H}^+ (a = 1 \text{ моль/л}) \mid \text{H}_2 (1 \text{ атм}), \text{Pt}$
10	$\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \parallel \text{H}^+ (a = 1 \text{ моль/л}) \mid \text{H}_2 (1 \text{ атм}), \text{Pt}$
11	$\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \parallel \text{H}^+ (a = 1 \text{ моль/л}) \mid \text{H}_2 (1 \text{ атм}), \text{Pt}$
12	$\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \parallel \text{H}^+ (a = 1 \text{ моль/л}) \mid \text{H}_2 (1 \text{ атм}), \text{Pt}$
13	$\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \parallel \text{H}^+ (a = 1 \text{ моль/л}) \mid \text{H}_2 (1 \text{ атм}), \text{Pt}$
14	$\text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ атм}) \mid \text{H}^+ (a = 1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Ag}^+ (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{Ag} \mid \text{Pt}$
15	$\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \parallel \text{H}^+ (a = 1 \text{ моль/л}) \mid \text{H}_2 (1 \text{ атм}), \text{Pt}$
16	$\text{Mn} \mid \text{Mn}^{2+} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \parallel \text{H}^+ (a = 1 \text{ моль/л}) \mid \text{H}_2 (1 \text{ атм}), \text{Pt}$
17	$\text{Cu} \mid \text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ атм}) \mid \text{H}^+ (a = 1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Cu}^+ (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{Cu}$
18	$\text{Co} \mid \text{Co}^{2+} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \parallel \text{H}^+ (a = 1 \text{ моль/л}) \mid \text{H}_2 (1 \text{ атм}), \text{Pt}$
19	$\text{Cu} \mid \text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ атм}) \mid \text{H}^+ (a = 1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Cu}^{2+} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \mid \text{Cu}$
20	$\text{Fe} \mid \text{Fe}^{3+} (a = 1,0 \text{ моль/л}) \parallel \text{H}^+ (a = 1 \text{ моль/л}) \mid \text{H}_2 (1 \text{ атм}), \text{Pt}$

Задача 3.3. При 298 К найти значение стандартной электродвижущей силы гальванического элемента, приведенного в табл. 3.10, по термодинамическим данным и сравнить полученное значение с ЭДС, вычисленной через стандартные электродные потенциалы.

Таблица 3.10

Данные для задачи 3.3 по вариантам

Вариант	Схема гальванического элемента
1	$\text{Ag}, \text{AgBr}^{\text{TB}} \mid \text{KBr} \parallel \text{NaBr} \mid \text{Hg}_2\text{Br}_2^{\text{TB}}, \text{Hg} \mid \text{Ag}$
2	$\text{Ag} \mid \text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{HCl} \parallel \text{KCl} \mid \text{AgCl}^{\text{TB}}, \text{Ag}$
3	$\text{Pb}, \text{PbCl}_2^{\text{TB}} \mid \text{KCl} \parallel \text{HCl} \mid \text{H}_2, \text{Pt} \mid \text{Pb}$
4	$\text{Pb}, \text{PbCl}_2^{\text{TB}} \mid \text{KCl} \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu} \mid \text{Pb}$
5	$\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \parallel \text{KCl} \mid \text{AgCl}^{\text{TB}}, \text{Ag} \mid \text{Zn}$
6	$\text{Pb} \mid \text{Cd} \mid \text{CdCl}_2 \parallel \text{Na}_2\text{SO}_4 \mid \text{PbSO}_4^{\text{TB}} \mid \text{Pb}$
7	$\text{Pb}, \text{PbSO}_4^{\text{TB}} \mid \text{Na}_2\text{SO}_4 \parallel \text{CuCl}_2 \mid \text{Cu} \mid \text{Pb}$
8	$\text{Pb}, \text{PbSO}_4^{\text{TB}} \mid \text{K}_2\text{SO}_4 \parallel \text{NaCl} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2^{\text{TB}}, \text{Hg} \mid \text{Pb}$
9	$\text{Pb}, \text{PbCl}_2^{\text{TB}} \mid \text{KCl} \parallel \text{NaCl} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2^{\text{TB}}, \text{Hg} \mid \text{Pb}$
10	$\text{Pb}, \text{PbBr}_2^{\text{TB}} \mid \text{KBr} \parallel \text{NaBr} \mid \text{AgBr}^{\text{TB}}, \text{Ag} \mid \text{Pb}$
11	$\text{Ag} \mid \text{Pb}, \text{PbCl}_2^{\text{TB}} \mid \text{KCl} \parallel \text{HCl} \mid \text{AgCl}^{\text{TB}}, \text{Ag}$
12	$\text{Ag} \mid \text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{HCl} \parallel \text{KCl} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2^{\text{TB}}, \text{Hg} \mid \text{Ag}$
13	$\text{Pb} \mid \text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \parallel \text{Na}_2\text{SO}_4 \mid \text{PbSO}_4^{\text{TB}} \mid \text{Pb}$
14	$\text{Pb} \mid \text{Fe} \mid \text{FeCl}_2 \parallel \text{Na}_2\text{SO}_4 \mid \text{PbSO}_4^{\text{TB}} \mid \text{Pb}$
15	$\text{Fe} \mid \text{FeSO}_4 \parallel \text{KCl} \mid \text{AgCl}^{\text{TB}}, \text{Ag} \mid \text{Fe}$
16	$\text{Cd} \mid \text{CdSO}_4 \parallel \text{KCl} \mid \text{AgCl}^{\text{TB}}, \text{Ag} \mid \text{Cd}$
17	$\text{Cd} \mid \text{CdSO}_4 \parallel \text{KCl} \mid \text{PbCl}_2^{\text{TB}}, \text{Pb} \mid \text{Cd}$
18	$\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{KCl} \mid \text{PbCl}_2^{\text{TB}}, \text{Pb} \mid \text{Zn}$
19	$\text{Fe} \mid \text{FeSO}_4 \parallel \text{KCl} \mid \text{PbCl}_2^{\text{TB}}, \text{Pb} \mid \text{Fe}$
20	$\text{Ag} \mid \text{Pb}, \text{PbCl}_2^{\text{TB}} \mid \text{KCl} \parallel \text{HCl} \mid \text{AgCl}^{\text{TB}}, \text{Ag}$

Задача 3.4. Составьте из двух, указанных в табл. 3.11, электродов гальванический элемент. Назовите, к какому типу относится этот ГЭ. Запишите реакции на электродах, токообразующую реакцию и вычислите ЭДС данного гальванического элемента.

Задача 3.5. Составьте из двух, указанных в табл. 3.12, электродов гальванический элемент. Назовите, к какому типу относится этот ГЭ. Запишите реакции на электродах, токообразующую реакцию и вычислите ЭДС данного гальванического элемента, если растворы электролитов имеют единичную активность.

Таблица 3.11

Данные для задачи 3.4 по вариантам

Вариант	Электрод I		Электрод II	
	Тип электрода	Концентрация электролита, моль/л	Тип электрода	Концентрация электролита, моль/л
1	$\text{Ag}(\text{NO}_3)_3 \mid \text{Ag}$	0,1	$\text{FeCl}_3 \mid \text{Fe}$	0,2
2	$\text{CrCl}_3 \mid \text{Cr}$	0,1	$\text{CaBr}_2 \mid \text{Ca}$	0,2
3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \mid \text{Al}$	0,3	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Cu}$	0,1
4	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \mid \text{Cr}$	0,1	$\text{CoI}_2 \mid \text{Co}$	0,2
5	$\text{NiCl}_2 \mid \text{Ni}$	0,1	$\text{AlCl}_3 \mid \text{Al}$	0,2
6	$\text{NiSO}_4 \mid \text{Ni}$	0,2	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \mid \text{Cr}$	0,2
7	$\text{AlCl}_3 \mid \text{Al}$	0,1	$\text{CdCl}_2 \mid \text{Cd}$	0,1
8	$\text{CoCl}_2 \mid \text{Co}$	0,1	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \mid \text{Cr}$	0,3
9	$\text{MgSO}_4 \mid \text{Mg}$	0,2	$\text{FeCl}_3 \mid \text{Fe}$	0,3
10	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Co}$	0,1	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Zn}$	0,2
11	$\text{CuCl}_2 \mid \text{Cu}$	0,2	$\text{CrCl}_3 \mid \text{Cr}$	0,2
12	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \mid \text{Cr}$	0,1	$\text{FeCl}_2 \mid \text{Fe}$	0,1
13	$\text{MgBr}_2 \mid \text{Mg}$	0,2	$\text{Ag}(\text{NO}_3)_3 \mid \text{Ag}$	0,2
14	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \mid \text{Al}$	0,2	$\text{MnCl}_2 \mid \text{Mn}$	0,1
15	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Ca}$	0,1	$\text{MnSO}_4 \mid \text{Mn}$	0,2
16	$\text{MgCl}_2 \mid \text{Mg}$	0,2	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \mid \text{Al}$	0,2
17	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Mg}$	0,1	$\text{BaCl}_2 \mid \text{Ba}$	0,1
18	$\text{FeCl}_3 \mid \text{Fe}$	0,1	$\text{ZnSO}_4 \mid \text{Zn}$	0,1
19	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Pb}$	0,2	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \mid \text{Cr}$	0,2
20	$\text{ZnCl}_2 \mid \text{Zn}$	0,1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \mid \text{Al}$	0,1

Задача 3.6. Составьте из двух, указанных в табл. 3.13, электродов гальванический элемент. Запишите реакции на электродах, токообразующую реакцию и вычислите ЭДС данного гальванического элемента.

Таблица 3.12

Данные для задачи 3.5 по вариантам

Вариант	Электрод I		Электрод II	
	Тип электрода	Концентрация электролита, моль/л	Тип электрода	Концентрация электролита, моль/л
1	$\text{Ag}(\text{NO}_3)_3 \mid \text{Ag}$	0,1	$\text{Ag}(\text{NO}_3)_3 \mid \text{Ag}$	0,2
2	$\text{CrCl}_3 \mid \text{Cr}$	0,1	$\text{CrCl}_3 \mid \text{Cr}$	0,2
3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \mid \text{Al}$	0,3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \mid \text{Al}$	0,1
4	$\text{CoI}_2 \mid \text{Co}$	0,3	$\text{CoI}_2 \mid \text{Co}$	0,1
5	$\text{NiCl}_2 \mid \text{Ni}$	0,3	$\text{NiSO}_4 \mid \text{Ni}$	0,2
6	$\text{CrCl}_3 \mid \text{Cr}$	0,1	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \mid \text{Cr}$	0,3
7	$\text{AlCl}_3 \mid \text{Al}$	0,1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \mid \text{Al}$	0,2
8	$\text{CoCl}_2 \mid \text{Co}$	0,1	$\text{CoCl}_2 \mid \text{Co}$	0,3
9	$\text{FeCl}_3 \mid \text{Fe}$	0,2	$\text{FeCl}_3 \mid \text{Fe}$	0,3
10	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Co}$	0,1	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Co}$	0,2
11	$\text{CuCl}_2 \mid \text{Cu}$	0,2	$\text{CuCl}_2 \mid \text{Cu}$	0,1
12	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \mid \text{Cr}$	0,3	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \mid \text{Cr}$	0,1
13	$\text{MgBr}_2 \mid \text{Mg}$	0,1	$\text{MgBr}_2 \mid \text{Mg}$	0,2
14	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \mid \text{Al}$	0,2	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \mid \text{Al}$	0,1
15	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Ca}$	0,1	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Ca}$	0,2
16	$\text{MgCl}_2 \mid \text{Mg}$	0,3	$\text{MgCl}_2 \mid \text{Mg}$	0,1
17	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Mg}$	0,2	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Mg}$	0,1
18	$\text{FeCl}_3 \mid \text{Fe}$	0,1	$\text{FeCl}_3 \mid \text{Fe}$	0,3
19	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Pb}$	0,3	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Pb}$	0,1
20	$\text{ZnCl}_2 \mid \text{Zn}$	0,3	$\text{ZnCl}_2 \mid \text{Zn}$	0,1

Задача 3.7. Составьте из двух, указанных в табл. 3.14, электродов гальванический элемент. Назовите, к какому типу относится этот ГЭ. Запишите реакции на электродах, токообразующую реакцию и вычислите ЭДС данного гальванического элемента.

Задача 3.8. Вычислите диффузионный потенциал на границе растворов, указанных в табл. 3.15, при температуре T .

Таблица 3.13

Данные для задачи 3.6 по вариантам

Вариант	Электрод I			Электрод II	
	Тип электрода	Электролит	Концентрация, моль/л	Тип электрода	Концентрация, моль/л
1	Pb, PbI ₂ , I ⁻	KI	0,001	Pb(NO ₃) ₂ Pb	0,001
2	Pb, PbSO ₄ , SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	0,005	Pb(NO ₃) ₂ Pb	0,005
3	Pb, PbBr ₂ , Br ⁻	KBr	0,010	Pb(NO ₃) ₂ Pb	0,010
4	Pb, PbCl ₂ , Cl ⁻	KCl	0,010	Pb(NO ₃) ₂ Pb	0,050
5	Cu, CuI, I ⁻	KI	0,005	CuCl ₂ Cu	0,100
6	Ag, AgI, I ⁻	KI	0,010	Ag(NO ₃) ₃ Ag	0,100
7	Ag, AgBr, Br ⁻	NaBr	0,010	Ag(NO ₃) ₃ Ag	0,200
8	Cu, CuCl, Cl ⁻	NaCl	0,100	CuCl ₂ Cu	0,200
9	Ag, AgCl, Cl ⁻	KCl	0,100	Ag(NO ₃) ₃ Ag	0,300
10	Pb, PbI ₂ , I ⁻	KI	0,050	Pb(NO ₃) ₂ Pb	0,100
11	Pb, PbSO ₄ , SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	0,050	Pb(NO ₃) ₂ Pb	0,200
12	Pb, PbBr ₂ , Br ⁻	NaBr	0,050	Pb(NO ₃) ₂ Pb	0,300
13	Pb, PbCl ₂ , Cl ⁻	NaCl	0,050	Pb(NO ₃) ₂ Pb	0,500
14	Cu, CuI, I ⁻	KI	0,100	Cu(NO ₃) ₂ Cu	0,100
15	Ag, AgI, I ⁻	KI	0,500	Ag(NO ₃) ₃ Ag	0,005
16	Ag, AgBr, Br ⁻	NaBr	0,100	Ag(NO ₃) ₃ Ag	0,010
17	Cu, CuCl, Cl ⁻	NaCl	0,010	CuCl ₂ Cu	0,300
18	Ag, AgCl, Cl ⁻	KCl	0,005	Ag(NO ₃) ₃ Ag	0,050
19	Ag, AgBr, Br ⁻	KBr	0,100	Ag(NO ₃) ₃ Ag	0,500
20	Ag, AgCl, Cl ⁻	KCl	0,001	Ag(NO ₃) ₃ Ag	1,000

Задача 3.9. Рассчитайте при 298 К электродный потенциал водородного электрода, погруженного в водный раствор кислоты А концентрации c_0 (табл. 3.16), если водород пропускается под давлением p , атм.

Таблица 3.14

Данные для задачи 3.7 по вариантам

Вариант	Электрод I		Электрод II	
	Тип электрода	Концентрация электролита, моль/л	Тип электрода	Активность электролита, моль/л
1	$\text{Ag}(\text{NO}_3)_3 \mid \text{Ag}$	0,1	$\text{FeCl}_3, \text{FeCl}_2 \mid \text{Pt}$	0,2
2	$\text{CrCl}_3 \mid \text{Cr}$	0,1	$\text{SnCl}_4, \text{SnCl}_2 \mid \text{Pt}$	0,01
3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \mid \text{Al}$	0,3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{FeSO}_4 \mid \text{Pt}$	0,002
4	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \mid \text{Cr}$	0,1	$\text{SnCl}_4, \text{SnCl}_2 \mid \text{Pt}$	0,001
5	$\text{NiCl}_2 \mid \text{Ni}$	0,1	$\text{FeCl}_3, \text{FeCl}_2 \mid \text{Pt}$	0,02
6	$\text{NiSO}_4 \mid \text{Ni}$	0,2	$\text{SnCl}_4, \text{SnCl}_2 \mid \text{Pt}$	0,2
7	$\text{AlCl}_3 \mid \text{Al}$	0,1	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{FeSO}_4 \mid \text{Pt}$	0,001
8	$\text{CoCl}_2 \mid \text{Co}$	0,1	$\text{SnCl}_4, \text{SnCl}_2 \mid \text{Pt}$	0,002
9	$\text{MgSO}_4 \mid \text{Mg}$	0,2	$\text{FeCl}_3, \text{FeCl}_2 \mid \text{Pt}$	0,1
10	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \mid \text{Al}$	0,2	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{FeSO}_4 \mid \text{Pt}$	0,01
11	$\text{CuCl}_2 \mid \text{Cu}$	0,2	$\text{SnCl}_4, \text{SnCl}_2 \mid \text{Pt}$	0,1
12	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \mid \text{Cr}$	0,1	$\text{FeCl}_3, \text{FeCl}_2 \mid \text{Pt}$	0,05
13	$\text{MgBr}_2 \mid \text{Mg}$	0,2	$\text{SnCl}_4, \text{SnCl}_2 \mid \text{Pt}$	0,005
14	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \mid \text{Al}$	0,2	$\text{FeCl}_3, \text{FeCl}_2 \mid \text{Pt}$	0,05
15	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Ca}$	0,1	$\text{SnCl}_4, \text{SnCl}_2 \mid \text{Pt}$	0,2
16	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \mid \text{Al}$	0,2	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{FeSO}_4 \mid \text{Pt}$	0,005
17	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Mg}$	0,1	$\text{SnCl}_4, \text{SnCl}_2 \mid \text{Pt}$	0,05
18	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \mid \text{Cr}$	0,05	$\text{FeCl}_3, \text{FeCl}_2 \mid \text{Pt}$	0,01
19	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \mid \text{Cr}$	0,2	$\text{SnCl}_4, \text{SnCl}_2 \mid \text{Pt}$	0,02
20	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \mid \text{Al}$	0,2	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{FeSO}_4 \mid \text{Pt}$	0,02

Таблица 3.15

Данные для задачи 3.8 по вариантам

Вариант	Растворы	Температура, К
1	$\text{HCl} (0,1 \text{ моль/л}) \mid \text{NaCl} (0,1 \text{ моль/л})$	291
2	$\text{HCl} (0,1 \text{ моль/л}) \mid \text{HCl} (0,01 \text{ моль/л})$	293
3	$\text{KCl} (0,1 \text{ моль/л}) \mid \text{NaCl} (0,1 \text{ моль/л})$	295

Вариант	Растворы	Температура, К
4	HCl (0,1 моль/л) LiCl (0,1 моль/л)	288
5	NaCl (0,1 моль/л) NaCl (0,01 моль/л)	293
6	KCl (0,1 моль/л) LiCl (0,1 моль/л)	291
7	KCl (0,1 моль/л) KCl (0,01 моль/л)	295
8	HCl (0,1 моль/л) HCl (0,001 моль/л)	288
9	LiCl (0,1 моль/л) LiCl (0,01 моль/л)	291
10	NaCl (0,1 моль/л) NaCl (0,001 моль/л)	293
11	HBr(0,1 моль/л) NaBr (0,1 моль/л)	291
12	HBr (0,1 моль/л) HBr (0,01 моль/л)	293
13	KBr(0,1 моль/л) NaBr (0,1 моль/л)	295
14	HBr (0,1 моль/л) LiBr (0,1 моль/л)	288
15	NaBr (0,1 моль/л) NaBr (0,01 моль/л)	293
16	KBr (0,1 моль/л) LiBr(0,1 моль/л)	291
17	KBr (0,1 моль/л) KBr (0,01 моль/л)	295
18	HBr (0,1 моль/л) HBr (0,001 моль/л)	288
19	LiBr (0,1 моль/л) LiBr(0,01 моль/л)	291
20	NaBr (0,1 моль/л) NaBr (0,001 моль/л)	293

Таблица 3.16

Данные для задачи 3.9 по вариантам

Вариант	Кислота	c_0 , моль/м ³	p , атм
1	Азотистая	100	1,5
2	Акриловая	90	1,2
3	Бензойная	110	1,3
4	<i>o</i> -бромбензойная	120	2,0
5	<i>м</i> -бромбензойная	130	2,1
6	<i>п</i> -бромбензойная	140	1,9
7	Валериановая	150	1,8
8	Гликолевая	160	1,7
9	Дихлоруксусная	170	1,6

Вариант	Кислота	c_0 , моль/м ³	p , атм
10	Изомасляная	180	1,5
11	Каприловая	100	1,3
12	Масляная	90	2,0
13	<i>dl</i> -миндальная	110	2,1
14	Молочная	120	1,9
15	Муравьиная	130	1,8
16	<i>o</i> -нитробензойная	140	1,7
17	<i>m</i> -нитробензойная	150	1,6
18	<i>n</i> -нитробензойная	160	1,5
19	Нитроуксусная	170	1,8
20	Пропионовая	180	1,9

Задача 3.10. Рассчитайте при 298 К ЭДС гальванического элемента, составленного из водородного электрода, погруженного в водный раствор кислоты А (табл. 3.17) концентрации c_0 , давление водорода составляет 1,5 атм, и другого водородного электрода, погруженного в водный раствор соляной кислоты концентрации c'_0 , давление газообразного водорода в этом растворе равно 2 атм.

Таблица 3.17

Данные для задачи 3.10 по вариантам

Вариант	Кислота	c_0 , моль/м ³	c'_0 моль/м ³
1	Азотистая	100	10
2	Акриловая	90	50
3	Бензойная	110	100
4	<i>o</i> -бромбензойная	120	500
5	<i>m</i> -бромбензойная	130	1000
6	<i>n</i> -бромбензойная	140	10
7	Валериановая	150	50
8	Гликолевая	160	100
9	Дихлоруксусная	170	500

Вариант	Кислота	c_0 , моль/м ³	c'_0 моль/м ³
10	Изомасляная	180	1000
11	Каприловая	100	10
12	Масляная	90	50
13	<i>dl</i> -миндальная	110	100
14	Молочная	120	500
15	Муравьиная	130	1000
16	<i>o</i> -нитробензойная	40	10
17	<i>m</i> -нитробензойная	150	50
18	<i>n</i> -нитробензойная	160	100
19	Нитроуксусная	170	500
20	Пропионовая	180	1000

Задача 3.11. Рассчитайте при 298 К электродвижущую силу гальванического элемента без переноса, составленного из водородного и хлорного электродов, погруженных в водный раствор кислоты HCl концентрации c_0 (табл. 3.18), если водород пропускается под давлением p , атм, а хлор — под давлением p' , атм.

Таблица 3.18

Данные для задачи 3.11 по вариантам

Вариант	c_0 , моль/м ³	p , атм	p' , атм	Вариант	c_0 , моль/м ³	p , атм	p' , атм
1	10	1,5	1,3	11	10	1,3	2,1
2	50	1,2	2,0	12	50	2,0	1,9
3	100	1,3	2,1	13	100	2,1	1,8
4	500	2,0	1,9	14	500	1,9	1,7
5	1000	2,1	1,8	15	1000	1,8	1,6
6	10	1,9	1,7	16	10	1,7	1,5
7	50	1,8	1,6	17	50	1,6	1,8
8	100	1,7	1,5	18	100	1,5	1,9
9	500	1,6	1,3	19	500	1,8	1,2
10	1000	1,5	2,0	20	1000	1,9	1,6

Задача 3.12. ЭДС гальванического элемента, схема которого имеет следующий вид



измерена при температуре T и равна E (табл. 3.19). Запишите уравнения реакций, протекающих на электродах, и суммарную реакцию. Определите величину стандартного электродного потенциала кадмиевого электрода при температуре T из данных по измерению ЭДС. Влиянием температуры на коэффициент активности можно пренебречь.

Таблица 3.19

Данные для задачи 3.12 по вариантам

Вариант	Концентрация, моль/л	T , К	E , В	Вариант	Концентрация, моль/л	T , К	E , В
1	0,01	283	0,662	11	0,05	295	0,656
2	0,01	290	0,664	12	0,10	283	0,646
3	0,01	293	0,666	13	0,10	290	0,648
4	0,01	295	0,668	14	0,10	295	0,651
5	0,02	283	0,657	15	0,20	283	0,651
6	0,02	290	0,658	16	0,20	290	0,642
7	0,02	293	0,661	17	0,20	295	0,647
8	0,02	295	0,663	18	0,50	283	0,637
9	0,05	283	0,650	19	0,50	290	0,639
10	0,05	290	0,652	20	0,50	293	0,640

Задача 3.13. Используя метод ЭДС, определите величину константы нестойкости комплексного иона, указанного в табл. 3.20. Сопоставьте полученные результаты со справочными данными.

Задача 3.14. Используя метод ЭДС, определите величину произведения растворимости малорастворимого соединения, указанного в табл. 3.21. Сопоставьте полученные результаты со справочными данными.

Задача 3.15. Согласно ГОСТу величина pH свежего молока должна быть не меньше, чем 6,6. Для определения величины pH

использовали электрохимическую цепь, схема которой приведена ниже



Определите, не прокисло ли молоко, если при температуре 298 К электродвижущая сила данной цепи равна значению, приведенному в табл. 3.22.

Таблица 3.20

Данные для задачи 3.13 по вариантам

Вариант	Вещество	Вариант	Вещество
1	$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	11	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$
2	HgBr_4^{2-}	12	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
3	HgCl_4^{2-}	13	AuBr_2^-
4	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	14	$\text{Au}(\text{CN})_2^-$
5	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	15	$\text{Au}(\text{CNS})_2^-$
6	PdCl_4^{2-}	16	$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$
7	PtBr_4^{2-}	17	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
8	PtCl_4^{2-}	18	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$
9	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	19	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$
10	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	20	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

Таблица 3.21

Данные для задачи 3.14 по вариантам

Вариант	Вещество	Вариант	Вещество
1	PbI_2	11	FeCO_3
2	PbSO_4	12	$\text{Ni}(\text{OH})_2$
3	PbBr_2	13	PbCO_3
4	AgIO_3	14	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
5	Ag_2CrO_4	15	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
6	Ag_2SO_4	16	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
7	PbCl_2	17	$\text{Fe}(\text{OH})_2$
8	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	18	$\text{Cd}(\text{OH})_2$
9	ZnCO_3	19	AgIO_3
10	Ag_2SO_4	20	Ag_2CrO_4

Таблица 3.22

Данные для задачи 3.15

Вариант	$E, В$	Вариант	$E, В$	Вариант	$E, В$
1	0,62	8	0,69	15	0,68
2	0,63	9	0,70	16	0,67
3	0,64	10	0,71	17	0,66
4	0,65	11	0,72	18	0,65
5	0,66	12	0,71	19	0,64
6	0,67	13	0,70	20	0,63
7	0,68	14	0,69	21	0,62

Задача 3.16. Составлен гальванический элемент



Концентрация раствора HCl равна 0,01 моль/л, раствора KCl 0,05 моль/л.

При температуре 298 К электродвижущая сила ГЭ равна значению, приведенному в табл. 3.23. Чему равно давление, под которым пропускается водород через Pt в левом электроде гальванического элемента?

Таблица 3.23

Данные для задачи 3.16 по вариантам

Вариант	$E, В$	Вариант	$E, В$	Вариант	$E, В$
1	0,4282	8	0,4288	15	0,4302
2	0,4318	9	0,4262	16	0,4265
3	0,4292	10	0,4308	17	0,431
4	0,4275	11	0,4305	18	0,4312
5	0,4245	12	0,4242	19	0,4239
6	0,4234	13	0,4236	20	0,4230
7	0,4278	14	0,4266	21	0,429

Задача 3.17. Рассчитайте значение электродного потенциала электрода, полученного погружением платиновой пластины в рас-

твор, содержащий вещества *A* и *B*, указанных в табл. 3.24 концентраций. Коэффициенты активности ионов в растворе данной ионной силы определите по таблице, приведенной в примере 3.4.

Таблица 3.24

Данные для задачи 3.17 по вариантам

Вариант	Вещество <i>A</i>	Концентрация вещества <i>A</i> , г/л	Вещество <i>B</i>	Концентрация вещества <i>B</i> , г/л
1	FeCl_2	1,27	FeCl_3	4,54
2	SnCl_4	2,80	SnCl_2	6,26
3	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	2,84	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	3,32
4	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	1,10	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	9,30
5	FeCl_2	1,14	FeCl_3	4,67
6	SnCl_4	4,6	SnCl_2	2,28
7	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	3,20	FeSO_4	3,04
8	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	5,68	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	1,39
9	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	3,68	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	5,49
10	FeCl_2	5,92	FeCl_3	1,62
11	SnCl_4	3,10	SnCl_2	4,79
12	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	2,80	FeSO_4	3,61
13	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	3,41	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	3,05
14	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	1,84	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	8,23
15	FeCl_2	3,38	FeCl_3	3,24
16	SnCl_4	3,36	SnCl_2	5,10
17	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	2,40	FeSO_4	4,18
18	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	1,10	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	1,99
19	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	1,84	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	2,74
20	FeCl_2	4,65	FeCl_3	2,43
21	SnCl_4	2,30	SnCl_2	1,15
22	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	1,99	FeSO_4	4,75
23	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	4,4	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	2,32
24	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	1,47	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	3,29
25	SnCl_4	2,22	SnCl_2	1,33

Задача 3.18. Для гальванического элемента, схема которого приведена в табл. 3.25, известны значения ЭДС (E_1 и E_2) при разных температурах (T_1 и T_2). Активность раствора электролита равна единице.

1. Запишите уравнения реакций на электродах и итоговую реакцию в ГЭ.

2. Определите температурный коэффициент ЭДС.

3. Рассчитайте величину ЭДС при 298 К, сравните со справочной величиной.

4. Вычислите значения стандартных мольных энтальпии, энтропии и энергии Гиббса итоговой реакции, протекающей в этом ГЭ при 298 К, и сравните их со значениями, полученными из термодинамических характеристик.

Таблица 3.25

Данные для задачи 3.18 по вариантам

Вариант	Схема гальванического элемента	E_1 , мВ	E_2 , мВ	T_1 , К	T_2 , К
1	$\text{Pt} \text{Pb}, \text{PbBr}_2^{\text{TB}} \text{HBr} \text{H}_2, \text{Pt}$	284,2	289,6	293	310
2	$\text{Ag} \text{Pt}, \text{H}_2 \text{HBr} \text{AgBr}^{\text{TB}}, \text{Ag}$	75,2	66,9	293	310
3	$\text{Cu} \text{Pt}, \text{H}_2 \text{HBr} \text{Hg}_2\text{Br}_2^{\text{TB}}, \text{Hg} \text{Cu}$	139,3	136,6	293	310
4	$\text{Pt} \text{Pb}, \text{PbCl}_2^{\text{TB}} \text{HCl} \text{H}_2, \text{Pt}$	267,1	274,9	293	310
5	$\text{Cu} \text{Pt}, \text{H}_2 \text{HCl} \text{CuCl}^{\text{TB}}, \text{Cu}$	140,0	129,0	293	310
6	$\text{Ag} \text{Pt}, \text{H}_2 \text{HCl} \text{AgCl}^{\text{TB}}, \text{Ag}$	225,5	214,5	293	310
7	$\text{Cu} \text{Pt}, \text{H}_2 \text{HCl} \text{Hg}_2\text{Cl}_2^{\text{TB}}, \text{Hg} \text{Cu}$	269,8	264,7	293	310
8	$\text{Pt} \text{Pb}, \text{PbI}_2^{\text{TB}} \text{HI} \text{H}_2, \text{Pt}$	384,2	386,8	293	310
9	$\text{Zn} \text{ZnCl}_2 \text{AgCl}^{\text{TB}}, \text{Ag} \text{Zn}$	988,7	975,8	293	310
10	$\text{Zn} \text{ZnCl}_2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2^{\text{TB}}, \text{Hg} \text{Zn}$	1033	1026	293	310
11	$\text{Zn} \text{ZnCl}_2 \text{PbCl}_2^{\text{TB}}, \text{Pb} \text{Zn}$	496	486,4	293	320
12	$\text{Cu} \text{Zn} \text{ZnCl}_2 \text{CuCl}^{\text{TB}}, \text{Cu}$	903,2	882,7	293	320
13	$\text{Cd} \text{CdCl}_2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2^{\text{TB}}, \text{Hg} \text{Cd}$	671,9	667,5	293	310
14	$\text{Cd} \text{CdCl}_2 \text{PbCl}_2^{\text{TB}}, \text{Pb} \text{Cd}$	134,7	128,5	293	310
15	$\text{Cd} \text{CdCl}_2 \text{AgCl}^{\text{TB}}, \text{Ag} \text{Cd}$	627,6	617,3	293	310

Вариант	Схема гальванического элемента	E_1 , мВ	E_2 , мВ	T_1 , К	T_2 , К
16	$\text{Cd} \text{CdCl}_2 \text{CuCl}^{\text{TB}}, \text{Cu} \text{Cd}$	542,1	531,8	293	310
17	$\text{Cu} \text{Pb}, \text{PbCl}_2^{\text{TB}} \text{CuCl}_2 \text{Cu}$	606,9	614,3	293	310
18	$\text{Cu}, \text{CuCl}^{\text{TB}} \text{CuCl}_2 \text{Cu}$	199,8	210,4	293	310
19	$\text{Fe} \text{FeCl}_2 \text{PbCl}_2^{\text{TB}}, \text{Pb} \text{Fe}$	173	159,3	293	320
20	$\text{Fe} \text{FeCl}_2 \text{AgCl}^{\text{TB}}, \text{Ag} \text{Fe}$	665,7	657,3	293	310
21	$\text{Fe} \text{FeCl}_2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2^{\text{TB}}, \text{Hg} \text{Fe}$	709,9	703,9	293	310
22	$\text{Fe} \text{FeCl}_2 \text{CuCl}^{\text{TB}}, \text{Cu} \text{Fe}$	580,2	568,3	293	310
23	$\text{Cu} \text{Sn} \text{SnCl}_2 \text{CuCl}^{\text{TB}} \text{Cu}$	274,6	268,3	293	310
24	$\text{Ag} \text{Sn} \text{SnCl}_2 \text{AgCl}^{\text{TB}}, \text{Ag}$	360	354	293	310
25	$\text{Sn} \text{SnCl}_2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2^{\text{TB}}, \text{Hg} \text{Sn}$	404,4	403,8	293	320

Задача 3.19. Для гальванического элемента (табл. 3.26) при 313 К известны значения ЭДС (В) при разной концентрации раствора электролита c_0 (моль/л). Определите методом ЭДС средний ионный коэффициент активности электролита в растворе с концентрацией, равной 0,03 моль/л.

Таблица 3.26

Данные для задачи 3.19 по вариантам

Вариант	Параметр	Вид ГЭ, значение параметров						
1	Схема ГЭ	$\text{Zn} \text{ZnCl}_2 \text{CuCl}, \text{Cu} \text{Zn}$						
	c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
	ЭДС, В	1,085	1,059	1,034	1,013	1,008	1,003	1,000
2	Схема ГЭ	$\text{Zn} \text{ZnCl}_2 \text{PbCl}_2, \text{Pb} \text{Zn}$						
	c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
	ЭДС, В	0,682	0,656	0,631	0,608	0,603	0,599	0,598
3	Схема ГЭ	$\text{Zn} \text{ZnCl}_2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg} \text{Zn}$						
	c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
	ЭДС, В	1,222	1,196	1,171	1,148	1,142	1,138	1,131

Вариант	Параметр	Вид ГЭ, значение параметров						
4	Схема ГЭ	$\text{Zn} \text{ZnCl}_2 \text{AgCl}, \text{Ag} \text{Zn}$						
	c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
	ЭДС, В	1,171	1,145	1,119	1,098	1,092	1,088	1,081
5	Схема ГЭ	$\text{Pb}, \text{PbI}_2 \text{HI} \text{H}_2, \text{Pt} \text{Pb}$						
	c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
	ЭДС, В	0,101	0,138	0,174	0,209	0,2205	0,229	0,242
6	Схема ГЭ	$\text{Pt}, \text{H}_2 \text{HCl} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg} \text{Pt}$						
	c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
	ЭДС, В	0,553	0,518	0,482	0,447	0,435	0,426	0,412
7	Схема ГЭ	$\text{Fe} \text{FeCl}_2 \text{AgCl}, \text{Ag} \text{Fe}$						
	c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
	ЭДС, В	0,849	0,823	0,798	0,776	0,770	0,765	0,758
8	Схема ГЭ	$\text{Cd} \text{CdSO}_4 \text{Ag}_2\text{SO}_4^{\text{TB}}, \text{Ag} \text{Cd}$						
	c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
	ЭДС, В	1,202	1,189	1,179	1,168	1,165	1,163	1,159
9	Схема ГЭ	$\text{Cd} \text{CdSO}_4 \text{PbSO}_4^{\text{TB}}, \text{Pb} \text{Cd}$						
	c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
	ЭДС, В	0,188	0,176	0,165	0,153	0,150	0,148	0,145
10	Схема ГЭ	$\text{Sn} \text{SnCl}_2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2^{\text{TB}}, \text{Hg} \text{Sn}$						
	c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
	ЭДС, В	0,601	0,575	0,550	0,527	0,521	0,517	0,511
11	Схема ГЭ	$\text{Cd} \text{CdSO}_4 \text{Hg}_2\text{SO}_4^{\text{TB}}, \text{Hg} \text{Cd}$						
	c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
	ЭДС, В	1,165	1,153	1,142	1,130	1,127	1,125	1,121
12	Схема ГЭ	$\text{Sn} \text{SnCl}_2 \text{AgCl}^{\text{TB}}, \text{Ag} \text{Sn}$						
	c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
	ЭДС, В	0,550	0,524	0,499	0,476	0,470	0,466	0,460

Вариант	Параметр	Вид ГЭ, значение параметров						
13	Схема ГЭ	Cu CuSO ₄ Hg ₂ SO ₄ ^{тв} , Hg Cu						
	c ₀ , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
	ЭДС, В	0,419	0,408	0,397	0,387	0,384	0,383	0,378
14	Схема ГЭ	Pt, H ₂ HCl CuCl, Cu Pt						
	c ₀ , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
	ЭДС, В	0,417	0,381	0,345	0,310	0,297	0,289	0,275
15	Схема ГЭ	Fe FeCl ₂ CuCl, Cu Fe						
	c ₀ , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
	ЭДС, В	0,764	0,737	0,712	0,690	0,684	0,680	0,673
16	Схема ГЭ	Pb, PbCl ₂ HCl H ₂ , Pt Pb						
	c ₀ , моль/л	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08	0,1
	ЭДС, В	0,027	0,063	0,098	0,109	0,118	0,131	0,140
17	Схема ГЭ	Pb, PbCl ₂ CuCl ₂ Cu Pb						
	c ₀ , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
	ЭДС, В	0,418	0,444	0,469	0,491	0,497	0,502	0,509
18	Схема ГЭ	Pb, PbBr ₂ HBr H ₂ , Pt Pb						
	c ₀ , моль/л	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08	0,1
	ЭДС, В	0,041	0,078	0,113	0,124	0,132	0,145	0,155
19	Схема ГЭ	Fe FeCl ₂ Hg ₂ Cl ₂ , Hg Fe						
	c ₀ , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
	ЭДС, В	0,900	0,874	0,849	0,826	0,820	0,816	0,809

4. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

4.1. Удельная и эквивалентная электрические проводимости

Электрическая проводимость — это мера способности веществ проводить электрический ток. Это величина, называемая электропроводностью, обратна электрическому сопротивлению:

$$\frac{1}{R} = \kappa \frac{S}{l}.$$

Коэффициент пропорциональности в этом уравнении κ есть величина, обратная удельному сопротивлению ρ . Она называется *удельной электропроводностью*

$$\kappa = \frac{l}{RS}.$$

Удельная электропроводность κ — это электропроводность слоя раствора длиной 1 м, заключенного между двумя электродами площадью 1 м². Размерность удельной электропроводности $[\kappa] = 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ или 1 См/м.

Эквивалентная электропроводность λ — это величина, определяемая как

$$\lambda = \kappa / c_{\text{ЭКВ}}.$$

Размерность эквивалентной электропроводности $[\lambda] = 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Входящая в формулу для расчета эквивалентной электропроводности эквивалентная концентрация электролита $c_{\text{ЭКВ}}$ находится как

$$c_{\text{ЭКВ}} = \nu_i |z_i| c_0,$$

где ν_i , z_i — стехиометрический коэффициент и заряд иона в молекуле электролита; c_0 — молярная концентрации электролита, $[c] = \text{моль/м}^3$.

При расчетах используют также подвижность, или электрическую проводимость иона

$$\lambda_i = u_i F,$$

где u_i — абсолютная скорость иона; F — мольный заряд или постоянная Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль. Размерность подвижности $[\lambda_i] = 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Абсолютная скорость иона — это скорость иона, отнесенная к величине напряженности электрического поля.

Основная расчетная формула, по которой можно рассчитать величину удельной электропроводности, имеет вид

$$\kappa = \sum_i c_i |z_i| \lambda_i.$$

$$c_i = c_{i,0} + \sum_r \nu_{i,r} x_r,$$

где c_i , $c_{i,0}$ — концентрация иона вида i в интересующий нас момент времени и начальная концентрация (брутто-концентрация) частиц вида i ;

$\nu_{i,r}$ — стехиометрический коэффициент частицы i в реакции r ;
 x_r — плотность глубины реакции r .

Совместное рассмотрение двух последних уравнений приводит к следующему соотношению

$$\kappa = \sum_i c_{i,0} |z_i| \lambda_i + \sum_r x_r \sum_i \nu_{i,r} |z_i| \lambda_i.$$

По закону электронейтральности первое слагаемое в этом выражении равно нулю, значит, остается

$$\kappa = \sum_r x_r \sum_i \nu_{i,r} |z_i| \lambda_i.$$

Помимо эквивалентной электропроводности раствора при какой-либо концентрации λ , существует также предельное значение эквивалентной электропроводности λ_∞ , которое наблюдается в предельно разбавленных растворах. Это максимальное значение

эквивалентной электропроводности. В растворах слабых электролитов λ и λ_{∞} связаны со степенью диссоциации электролита

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}.$$

В предельно разбавленном растворе $c_0 \rightarrow 0$ и степень электролитической диссоциации $\alpha = 1$. Эквивалентная электропроводность раствора 1–1 валентного электролита равна

$$\lambda = \lambda_{+} + \lambda_{-}.$$

При бесконечном разведении можно записать

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-}.$$

Это уравнение выражает *закон Кольрауша*: в растворе электролита катионы и анионы переносят электрический ток независимо друг от друга.

Подвижность ионов λ_i в сильных электролитах уменьшается с увеличением концентрации растворенного вещества за счет усиления взаимодействия между ионами. Поэтому при низких значениях c_0 удельная электропроводность возрастает за счет увеличения $c_{\text{экр}}$, а затем падает за счет уменьшения λ_i . Эквивалентная электропроводность падает с увеличением c_0 (рис. 4.1, сплошные линии).

Известно эмпирическое уравнение (уравнение Онзагера)

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{c_0}.$$

Графическая интерпретация этой зависимости позволяет найти величину предельной подвижности раствора (рис. 4.2). Для этого нужно представить экспериментальные данные в формате $\lambda = f(\sqrt{c})$.

Эквивалентная электропроводность слабого электролита при определенной концентрации определяется уравнением

$$\lambda = \alpha(\lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty}).$$

При $c_0 \rightarrow 0$, то есть в бесконечно разбавленном растворе,

$$\lambda_{\infty} = (\lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty}).$$

Эквивалентная электропроводность раствора с концентрацией c_0 будет всегда меньше предельной эквивалентной электропроводности, то есть $\lambda < \lambda_{\infty}$.

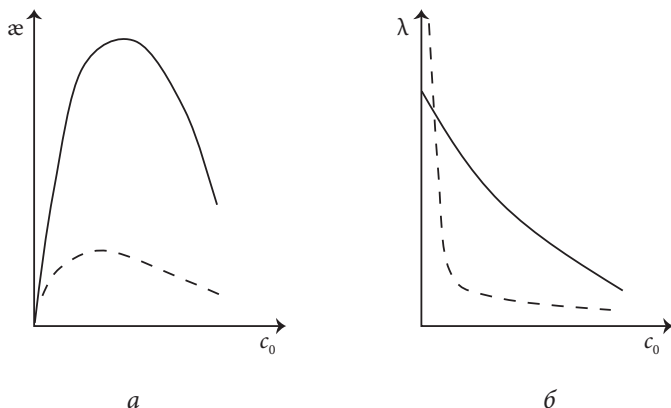


Рис. 4.1. Зависимость удельной (а) и эквивалентной электропроводности (б) сильных (сплошные линии) и слабых (пунктирные линии) электролитов от концентрации

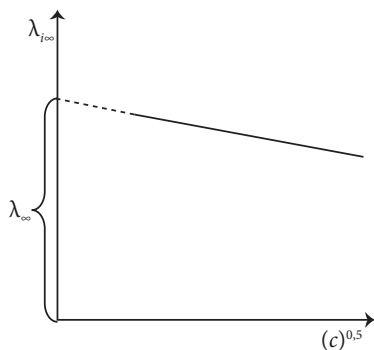


Рис. 4.2. Графическая зависимость эквивалентной электропроводности раствора от корня квадратного концентрации растворенного вещества

Известное уравнение Оствальда

$$K_a = \frac{c_0 \alpha^2}{(1 - \alpha)[c]}$$

можно с учетом возможности выражения степени диссоциации через отношение эквивалентной электропроводности к предельной эквивалентной электропроводности представить следующим образом:

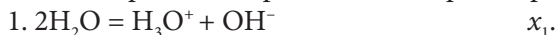
$$K_a = \frac{c_0 \lambda^2}{\lambda_\infty^2 (1 - \lambda/\lambda_\infty)[c]}.$$

4.2. Примеры решения задач

Пример 4.1. Удельная электропроводность водного раствора муравьиной кислоты $\kappa = 3,6 \cdot 10^{-3}$ См/м. Полагая, что данный раствор является разбавленным идеальным, определить начальную концентрацию муравьиной кислоты $c_{\text{HCOOH},0}$ и величину pH раствора.

Решение. Справочные данные: $K_w = 1,01 \cdot 10^{-14}$; $K_{\text{HCOOH}} = 1,77 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{\infty, \text{H}_3\text{O}^+} \cdot 10^4 = 349,8$; $\lambda_{\infty, \text{OH}^-} \cdot 10^4 = 198,3$; $\lambda_{\infty, \text{HCOO}^-} \cdot 10^4 = 54,6$ См \cdot м²/моль.

Запишем реакции, протекающие в растворе.



Законы равновесия реакций 1 и 2 с учетом приближения разбавленного раствора

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[c]^2} = K_w;$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}][c]} = K_{\text{HCOOH}}.$$

Балансовые соотношения имеют вид:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x_1 + x_2; [\text{OH}^-] = x_1; [\text{HCOO}^-] = x_2; [\text{HCOOH}] = c_{\text{HCOOH},0} - x_2.$$

Допустим, что $x_1 \ll x_2$, тогда $\frac{x_1 x_2}{[c]^2} = K_w$;

$$\frac{(x_1 + x_2)x_2}{(c_{\text{HCOOH},0} - x_2)[c]} = \frac{x_2^2}{(c_{\text{HCOOH},0} - x_2)[c]} = K_{\text{HCOOH}};$$

$$c_{\text{HCOOH},0} = x_2 + \frac{K_{\text{HCOOH}}[c]}{x_2}.$$

$$\kappa = \sum_i |z_i| c_i \lambda_{\infty,i} = \sum_i \sum_r z_i \nu_{ir} x_r = x_1 (\lambda_{\infty, \text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\infty, \text{OH}^-}) + x_2 (\lambda_{\infty, \text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\infty, \text{HCOO}^-}).$$

С учетом приближения $x_1 \ll x_2$ решаем

$$x_2 = \kappa / (\lambda_{\infty, \text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\infty, \text{HCOO}^-}) = 8,9 \cdot 10^{-2} \text{ моль/м}^3 = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

$$c_{\text{HCOOH},0} = 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

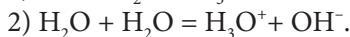
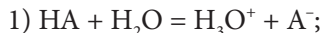
Проверка справедливости приближения $x_1 \ll x_2$:

$$x_1 = 1,08 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}.$$

$$\text{pH} = -\lg \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{[a]} \cong -\lg \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{[c]} = -\lg \frac{x_1 + x_2}{[c]} = 4,035.$$

Пример 4.2. Удельная электропроводность 0,135 моль/л раствора пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ равна $4,79 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Рассчитать эквивалентную электропроводность раствора, константу ионизации кислоты и pH раствора, если предельные подвижности H^+ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ равны $349,8 \cdot 10^{-4}$ и $35,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

Решение. Уравнения ионных равновесий в водном растворе пропионовой кислоты (обозначим кислоту НА) имеют вид:



Если пренебречь реакцией автопротолиза воды (реакция 2) и рассматривать процесс ионизации кислоты с привлечением степени электролитической диссоциации α , то равновесные концентрации частиц, присутствующих в водном растворе, и константа ионизации кислоты могут быть выражены следующим образом:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha c_0; [\text{A}^-] = \alpha c_0; [\text{HA}] = c_0 - \alpha c_0 = c_0(1 - \alpha);$$

$$K_{\text{ион}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha^2 c_0}{(1 - \alpha)}.$$

Степень электролитической диссоциации можно найти из данных по электропроводности. Пропионовая кислота — это одноосновная кислота, то есть эквивалентная концентрация ионов равна

$$c_{\text{эkv}} = \nu_i |z_i| c_0 = c_0 = 0,135 \text{ моль/л} = 135 \text{ моль/м}^3.$$

Эквивалентная электропроводность кислоты

$$\lambda = \kappa / c_{\text{эkv}} = \frac{4,79 \cdot 10^{-2}}{135} = 3,55 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Предельная эквивалентная электропроводность кислоты по закону Кольрауша:

$$\lambda_{\infty} = (349,8 + 35,8) \cdot 10^{-4} = 385,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Степень электролитической диссоциации

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{3,55 \cdot 10^{-4}}{385,6 \cdot 10^{-4}} = 0,0092.$$

Теперь найдем константу ионизации:

$$K_{\text{ион}} = \frac{\alpha^2 c_0}{(1 - \alpha)} = 1,15 \cdot 10^{-5}.$$

По определению $\text{pH} = -\lg \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{[a]} \approx -\lg \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[c]}.$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha c_0 = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}. \text{ рН} = 2,91.$$

Пример 4.3. Известны данные о зависимости удельного сопротивления (ρ) водного раствора NaNO_3 от концентрации (c).

c , моль/л	0,05	0,1	0,16	0,5	1
ρ , Ом · м	1,852	0,971	0,638	0,250	0,157

Изобразите графически зависимость удельной и эквивалентной электропроводности этого раствора от концентрации. Определите величину предельной эквивалентной электропроводности данного вещества и сравните полученную величину со справочными данными.

Решение. Удельное сопротивление раствора ρ связано с удельной электропроводностью раствора κ следующей формулой:

$$\kappa = 1/\rho.$$

Но эквивалентная электропроводность раствора может быть найдена из удельной электропроводности по такому соотношению:

$$\lambda = \kappa / c_{\text{ЭКВ}},$$

где эквивалентная концентрация электролита $c_{\text{ЭКВ}}$ находится как

$$c_{\text{ЭКВ}} = \nu_i |z_i| c_0,$$

причем ν_i , z_i — стехиометрический коэффициент и заряд иона в молекуле электролита; c_0 — молярная концентрации электролита, $[c] = \text{моль/м}^3$. Поскольку у нас вещество NaNO_3 — это соединение, в котором однозарядный анион и однозарядный катион, то эквивалентная концентрация совпадает с брутто-концентрацией. Производим вычисления удельной и эквивалентной электропроводностей растворов разной концентрации. Результаты сводим в табл. 4.1.

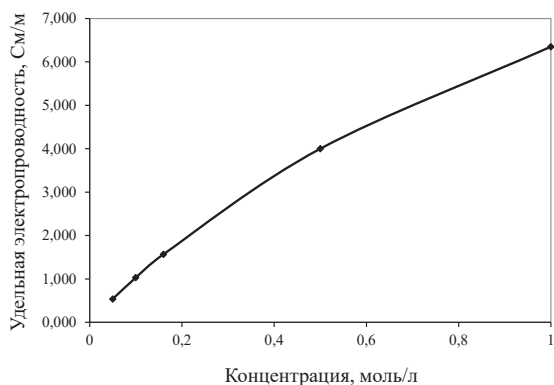
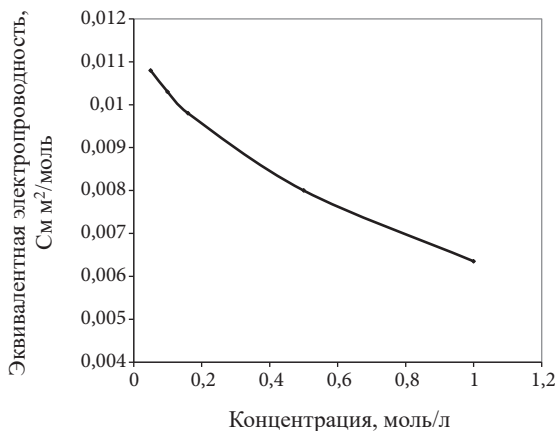
Располагая вычисленными значениями удельной и эквивалентной электропроводностей, нетрудно построить графические зависимости $\kappa = f(c)$ (рис. 4.3) и $\lambda = f(c)$ (рис. 4.4).

Анализируя полученные зависимости, можно отметить, что с возрастанием концентрации увеличивается удельная электропроводность раствора (рис. 4.3), что связано с ростом числа ча-

Таблица 4.1

Данные условия задачи и результаты расчетов на их основе

c_0 , моль/л	0,05	0,1	0,16	0,5	1
ρ , Ом · м	1,852	0,971	0,638	0,250	0,157
κ , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	0,540	1,030	1,568	4,000	6,350
λ , Ом ⁻¹ · м ² · моль ⁻¹	0,010799	0,0103	0,0098	0,008	0,00635

Рис. 4.3. Зависимость удельной электропроводности раствора NaNO_3 от концентрацииРис. 4.4. Зависимость эквивалентной электропроводности раствора NaNO_3 от концентрации

стиц, переносящих электричество. Однако скорость увеличения электропроводности замедляется по мере роста концентрации, и это можно объяснить возрастанием вязкости раствора и замедлением за счет этого скорости переноса электричества.

Увеличение разбавления (уменьшение концентрации) ведет к росту эквивалентной электропроводности раствора (рис. 4.4). Очевидно, что в таком формате определить предельную величину эквивалентной электропроводности затруднительно. Поэтому воспользуемся уравнением Онзагера $\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{c_0}$ и преобразуем данные табл. 4.1.

c_0 , моль/л	0,05	0,1	0,16	0,5	1
\sqrt{A} , (моль/л) ^{0,5}	0,224	0,316	0,400	0,707	1,000
λ , Ом ⁻¹ · м ² · моль ⁻¹	0,0108	0,0103	0,0098	0,008	0,00635

Графическое изображение полученной зависимости приведено на рис. 4.5.

Для определения величины предельной эквивалентной электропроводности нужно экстраполировать линейную графическую зависимость до пересечения с осью ординат. Это можно сделать вручную (штриховая линия на рис. 4.5). При обработке данных

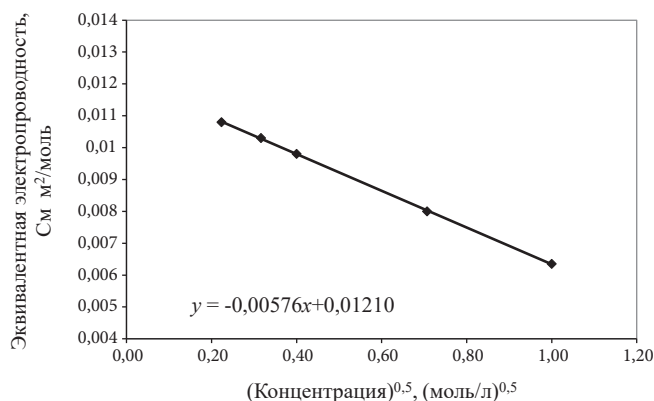


Рис. 4.5. Зависимость эквивалентной электропроводности раствора NaNO_3 от квадратного корня концентрации

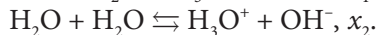
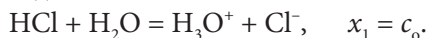
на компьютере можно построить линейную линию тренда к зависимости и вывести уравнение линии тренда на координатную плоскость (рис. 4.5) сразу получить значение предельной эквивалентной электропроводности. Анализируя уравнение линии тренда, приведенное на рис. 4.5, можно сделать вывод, что предельная эквивалентная электропроводность раствора NaNO_3 равна $0,01210 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

Чтобы сравнить эту величину со справочными данными, нужно рассчитать $\lambda_{\infty} = (\lambda_{\infty,+} + \lambda_{\infty,-})$. Из [7] находим $\lambda_{\infty,\text{Na}^+} = 50,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$, а $\lambda_{\infty,\text{NO}_3^-} = 71,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

Значит $\lambda_{\infty} = (50,1 + 71,5) \cdot 10^{-4} = 121,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$, что находится в соответствии с полученным по экспериментальным данным результатом.

Пример 4.4. Определите величину pH водного раствора соляной кислоты, если удельная электропроводность этого раствора равна $0,4262 \text{ См/м}$.

Решение. Уравнения ионных равновесий в данной системе имеют вид:



Для того чтобы найти концентрацию раствора соляной кислоты, запишем. Удельная электропроводность раствора равна

$$\kappa = x_1 (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) + x_2 (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}).$$

Если пренебречь вкладом реакции автопротолиза в значение удельной электропроводности, то получим

$$\kappa = x_1 (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}), \quad \text{отсюда } x_1 = \kappa / (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$$

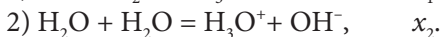
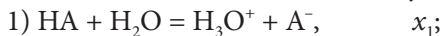
$$0,4262 / (349,8 + 76,4) \cdot 10^{-4} = 10 \text{ моль/м}^3$$

$$\text{pH} = -\lg \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{[a]} \approx -\lg \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[c]} = -\lg x_1. \quad \text{pH} = -\lg 0,01 = 2.$$

Пример 4.5. Удельное сопротивление 0,135 моль/л раствора масляной кислоты C_3H_7COOH равно 18,42 Ом·м. Рассчитать удельную электропроводность, эквивалентную электропроводность раствора, константу ионизации кислоты и pH раствора.

Предельные подвижности ионов H_3O^+ и $C_3H_7COO^-$ равны $349,8 \cdot 10^{-4}$ и $32,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

Решение. Уравнения ионных равновесий в водном растворе масляной кислоты (обозначим кислоту HA) имеют вид:



Удельная электропроводность такого раствора равна

$$\kappa = 1/\rho = 1/18,42 = 0,0543 \text{ См/м}.$$

Масляная кислота — это одноосновная кислота, то есть эквивалентная концентрация ионов равна

$$c_{\text{экв}} = \nu_i |z_i| c_0 = c_0 = 0,135 \text{ моль/л} = 135 \text{ моль/м}^3.$$

Эквивалентная электропроводность кислоты

$$\lambda = \kappa / c_{\text{экв}} = \frac{5,43 \cdot 10^{-2}}{135} = 4,02 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Удельная электропроводность раствора равна

$$\kappa = x_1 (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-}) + x_2 (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}).$$

Полагая, что плотность глубины реакции автопротолиза много меньше, чем плотность глубины реакции ионизации кислоты, получим упрощенную формулу:

$$\kappa = x_1 (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-}),$$

которую можно еще преобразовать, учитывая, что концентрация раствора невелика и подвижности ионов можно принять равными предельным подвижностям.

Предельная эквивалентная электропроводность кислоты по закону Кольрауша:

$$\lambda_{\infty} = (349,8 + 32,6) \cdot 10^{-4} = 382,4 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Определим плотность глубины реакции ионизации кислоты
 $x_1 = \kappa / \lambda_{\infty}; x_1 = 0,0543 / 382,4 \cdot 10^{-4} = 1,42 \text{ моль/м}^3 = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$

Теперь найдем константу ионизации:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][c]} = K_{\text{HA}}.$$

Балансовые соотношения имеют вид:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x_1 + x_2; [\text{OH}^-] = x_2; [\text{A}^-] = x_1; [\text{HA}] = c_{\text{HA},0} - x_1.$$

Допустим, что $x_1 \gg x_2$, тогда $\frac{(x_1 + x_2)x_2}{[c]^2} = \frac{x_1x_2}{[c]^2} = K_w$;

$$\frac{(x_1 + x_2)x_1}{(c_{\text{HA},0} - x_1)[c]} = \frac{x_1^2}{(c_{\text{HA},0} - x_1)[c]} = K_{\text{HA}}$$

$$\frac{(1,42)^2 10^{-6}}{(0,135 - 0,00142)[c]} = 1,509 \cdot 10^{-5}.$$

По определению $\text{pH} = -\lg \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{[a]} \approx -\lg \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[c]} = -\lg x_1.$

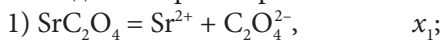
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (x_1 + x_2) = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}. \text{ pH} = 2,85.$$

Пример 4.6. Удельное сопротивление насыщенного раствора труднорастворимой соли SrC_2O_4 при 298 К равно 370 Ом · м. Нужно рассчитать произведение растворимости оксалата стронция при этой температуре и сравнить со справочными данными.

$$\lambda_{\infty, \text{Sr}^{2+}} = 51,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\lambda_{\infty, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 63,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1};$$

Решение. Запишем уравнения реакций, которые могут протекать в подобном растворе.



Удельную электропроводность раствора малорастворимого соединения в воде можно найти по формуле:

$$\kappa = 1/\rho.$$

$$\kappa = 1/370 = 0,0027 \text{ См/м}.$$

С другой стороны, удельная электропроводность водного раствора малорастворимого соединения связана с эквивалентной электропроводностью:

Удельная электропроводность раствора равна

$$\kappa = x_1 \left(\lambda_{\text{Sr}^{2+}} + \lambda_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \right) + x_2 \left(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{OH}^-} \right).$$

Полагая, что плотность глубины реакции автопротолиза много меньше, чем плотность глубины процесса растворения малорастворимого соединения, получим упрощенную формулу:

$$\kappa = x_1 \left(\lambda_{\text{Sr}^{2+}} + \lambda_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \right),$$

которую можно еще преобразовать. Поскольку мы имеем дело с малорастворимым соединением, можно предположить, что раствор этого соединения в воде является мало концентрированным, или предельно разбавленным. В таком случае справедливо равенство:

$$\lambda_{\text{Sr}^{2+}} + \lambda_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \lambda_{\infty, \text{Sr}^{2+}} + \lambda_{\infty, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}}.$$

$$\kappa = x_1 \left(\lambda_{\infty, \text{Sr}^{2+}} + \lambda_{\infty, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \right).$$

Найдем плотность глубины процесса растворения.

$$x_1 = \frac{\kappa}{\left(\lambda_{\infty, \text{Sr}^{2+}} + \lambda_{\infty, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \right)} = \frac{0,0027}{114 \cdot 10^{-4}} = 0,237 \text{ моль/м}^3.$$

Произведение растворимости данной соли можно найти по формуле:

$$L_{\text{SrC}_2\text{O}_4} = a_{\text{Sr}^{2+}} a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \cong [\text{Sr}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \cong x_1^2.$$

В этом выражении мы учли очень малую концентрацию раствора и предположили, что можно пренебречь межионным взаимодействием и принять среднеионный коэффициент активности равным единице. При подстановке в выражении произведения растворимости значения плотности глубины реакции, ее нужно перевести в концентрацию, выраженную в моль/л. Это связано с тем, что приведенные в справочниках величины констант равновесия (а произведение растворимости связано с константой равновесия) были определены при концентрациях именно в моль/л.

$$L_{\text{SrC}_2\text{O}_4} = x_1^2 = (2,37 \cdot 10^{-4})^2 = 5,61 \cdot 10^{-8}.$$

$$L_{\text{справ}} = 5,57 \cdot 10^{-8}.$$

Как видно из полученных результатов, значения довольно близки.

4.3. Многовариантные задачи для расчетных работ

Задача 4.1. Имеется водный раствор слабой кислоты НА (табл. 4.2), концентрация которой c , моль/м³. Найдите удельную и эквивалентную электропроводность этого раствора.

Таблица 4.2

Данные для задачи 4.1 по вариантам

Вариант	Кислота	Формула	c , моль/м ³
1	Муравьиная	НСООН	15
2	Уксусная	CH ₃ COOH	16
3	Пропионовая	C ₂ H ₅ COOH	17
4	Масляная	C ₃ H ₇ COOH	18
5	Валериановая	C ₄ H ₉ COOH	19

Вариант	Кислота	Формула	c , моль/м ³
6	Бензойная	C_6H_5COOH	20
7	Хлоруксусная	$CH_2ClCOOH$	21
8	Дихлоуксусная	$CHCl_2COOH$	22
9	Трихлоруксусная	CCl_3COOH	23
10	Синильная	HCN	24
11	Фтористоводородная	HF	25
12	Муравьиная	$HCOOH$	17
13	Уксусная	CH_3COOH	18
14	Пропионовая	C_2H_5COOH	19
15	Масляная	C_3H_7COOH	20
16	Валериановая	C_4H_9COOH	21
17	Бензойная	C_6H_5COOH	22
18	Хлоруксусная	$CH_2ClCOOH$	23
19	Дихлоуксусная	$CHCl_2COOH$	24
20	Трихлоруксусная	CCl_3COOH	25
21	Синильная	HCN	15
22	Фтористоводородная	HF	16
23	Пропионовая	C_2H_5COOH	21
24	Масляная	C_3H_7COOH	23

Задача 4.2. Имеются данные об удельной электропроводности растворов органических кислот разной концентрации (табл. 4.3).

Температура опытов 298 К, давление 1 атм. Требуется вычислить среднее по пяти опытам значение константы кислотности и сравнить со справочной величиной.

Задача 4.3. При 298 К измерена удельная электропроводность $\kappa_{н.р.}$ насыщенного водного раствора малорастворимого вещества А (табл. 4.4). Удельная электропроводность воды, взятой для приготовления раствора, равна $1 \cdot 10^{-4}$ См/м. Вычислить растворимость вещества А, произведение растворимости L_A и сравнить полученную величину со справочными данными.

Таблица 4.3

Данные задачи 4.2 по вариантам

Вариант	Концентрация водного раствора слабой кислоты и удельная электропроводность раствора этой концентрации					
1	Концентрация раствора бензойной кислоты, моль/л	0,0001	0,001	0,01	0,08	0,13
	Удельная электропроводность раствора, См/м	0,002	0,008	0,029	0,085	0,108
2	Концентрация раствора бензойной кислоты, моль/л	0,0005	0,005	0,05	0,10	0,15
	Удельная электропроводность раствора, См/м	0,006	0,020	0,067	0,095	0,116
3	Концентрация раствора бензойной кислоты, моль/л	0,0005	0,005	0,08	0,11	0,20
	Удельная электропроводность раствора, См/м	0,006	0,020	0,085	0,099	0,134
4	Концентрация раствора бензойной кислоты, моль/л	0,001	0,01	0,05	0,11	0,15
	Удельная электропроводность раствора, См/м	0,008	0,029	0,067	0,099	0,116
5	Концентрация раствора бензойной кислоты, моль/л	0,001	0,01	0,08	0,11	0,20
	Удельная электропроводность раствора, См/м	0,008	0,029	0,085	0,099	0,134

Вариант	Концентрация водного раствора слабой кислоты и удельная электропроводность раствора этой концентрации					
6	Концентрация раствора пропионовой кислоты, моль/л	0,0001	0,001	0,01	0,08	0,13
	Удельная электропроводность раствора, См/м	0,001	0,004	0,014	0,040	0,051
7	Концентрация раствора пропионовой кислоты, моль/л	0,0005	0,005	0,05	0,10	0,15
	Удельная электропроводность раствора, См/м	0,003	0,010	0,031	0,044	0,054
8	Концентрация раствора пропионовой кислоты, моль/л	0,0005	0,005	0,08	0,11	0,20
	Удельная электропроводность раствора, См/м	0,003	0,010	0,040	0,047	0,063
9	Концентрация раствора пропионовой кислоты, моль/л	0,001	0,01	0,05	0,11	0,15
	Удельная электропроводность раствора, См/м	0,004	0,014	0,031	0,047	0,054
10	Концентрация раствора пропионовой кислоты, моль/л	0,001	0,01	0,08	0,11	0,20
	Удельная электропроводность раствора, См/м	0,004	0,014	0,040	0,047	0,063

Вариант	Концентрация водного раствора слабой кислоты и удельная электропроводность раствора этой концентрации					
11	Концентрация раствора масляной кислоты, моль/л	0,001	0,01	0,05	0,1	0,13
	Удельная электропроводность раствора, См/м	0,004	0,015	0,033	0,047	0,053
12	Концентрация раствора масляной кислоты, моль/л	0,005	0,01	0,025	0,05	0,08
	Удельная электропроводность раствора, См/м	0,010	0,015	0,023	0,033	0,042
13	Концентрация раствора масляной кислоты, моль/л	0,01	0,025	0,05	0,08	0,10
	Удельная электропроводность раствора, См/м	0,015	0,023	0,033	0,042	0,047
14	Концентрация раствора масляной кислоты, моль/л	0,025	0,05	0,08	0,10	0,11
	Удельная электропроводность раствора, См/м	0,023	0,033	0,042	0,047	0,049
15	Концентрация раствора масляной кислоты, моль/л	0,05	0,08	0,10	0,11	0,13
	Удельная электропроводность раствора, См/м	0,033	0,042	0,047	0,049	0,053

Вариант	Концентрация водного раствора слабой кислоты и удельная электропроводность раствора этой концентрации					
16	Концентрация раствора валериановой кислоты, моль/л	0,001	0,01	0,05	0,1	0,13
	Удельная электропроводность раствора, См/м	0,004	0,014	0,032	0,045	0,052
17	Концентрация раствора валериановой кислоты, моль/л	0,001	0,005	0,01	0,025	0,05
	Удельная электропроводность раствора, См/м	0,004	0,010	0,014	0,022	0,032
18	Концентрация раствора валериановой кислоты, моль/л	0,005	0,01	0,025	0,05	0,08
	Удельная электропроводность раствора, См/м	0,010	0,014	0,022	0,032	0,040
19	Концентрация раствора валериановой кислоты, моль/л	0,01	0,025	0,05	0,08	0,1
	Удельная электропроводность раствора, См/м	0,014	0,022	0,032	0,040	0,045
20	Концентрация раствора валериановой кислоты, моль/л	0,025	0,05	0,08	0,1	0,11
	Удельная электропроводность раствора, См/м	0,022	0,032	0,040	0,045	0,047

Таблица 4.4

Данные для задачи 4.3 по вариантам

Вариант	Вещество	$\kappa_{\text{н.р.}}, \text{См/м}$	Вариант	Вещество	$\kappa_{\text{н.р.}}, \text{См/м}$
1	Ag_2CO_3	$3,155 \cdot 10^{-3}$	11	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$5,549 \cdot 10^{-3}$
2	Ag_2CrO_4	$3,226 \cdot 10^{-3}$	12	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$5,740 \cdot 10^{-3}$
3	CaF_2	$4,827 \cdot 10^{-3}$	13	PbCl_2	0,4668
4	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$9,423 \cdot 10^{-4}$	14	PbBr_2	0,3289
5	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$3,502 \cdot 10^{-4}$	15	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$4,754 \cdot 10^{-4}$
6	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$2,588 \cdot 10^{-4}$	16	$\text{Ca}(\text{COO})_2$	$1,979 \cdot 10^{-2}$
7	PbI_2	$3,765 \cdot 10^{-2}$	17	$\text{Zn}(\text{COO})_2$	$2,380 \cdot 10^{-3}$
8	$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$	$1,002 \cdot 10^{-3}$	18	$\text{Sr}(\text{COO})_2$	$9,186 \cdot 10^{-2}$
9	PbF_2	$4,780 \cdot 10^{-2}$	19	$\text{Ba}(\text{COO})_2$	$8,365 \cdot 10^{-2}$
10	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$3,733 \cdot 10^{-4}$	20	Ag_2CrO_4	$3,226 \cdot 10^{-3}$

Задача 4.4. В табл. 4.5 приведены данные о зависимости удельного электрического сопротивления водного раствора вещества А (ρ) от концентрации этого раствора (c). Постройте и проанализируйте графические зависимости удельной и эквивалентной электропроводностей раствора от концентрации, а также эквивалентной электропроводности от корня квадратного концентрации; определите графически величину предельной эквивалентной электропроводности вещества и сравните ее со справочными данными.

Таблица 4.5

Данные для задачи 4.4 по вариантам

Вариант	Вещество А	Характеристики					
		c , моль/л	ρ , Ом · м				
1	KCl	0,01	50,000	0,05	11,111	0,16	0,521
		0,5	0,204	1	0,132		
2	KNO_3	0,01	7,299	0,1	0,820	0,25	0,364
		0,5	0,213	1	0,139		
3	KCH_3COO	0,05	2,326	0,1	1,370	0,25	0,769
		0,5	0,769	1	3,086		

Вариант	Вещество А	Характеристики					
		c , моль/л	ρ , Ом·м	c , моль/л	ρ , Ом·м	c , моль/л	ρ , Ом·м
4	LiCl	0,01	0,01	0,1	0,25	0,5	0,81
		9,615	1,250	0,690	0,588	1,235	
5	AgNO ₃	0,05	0,16	0,5	0,81	1	
		1,818	0,694	0,357	0,343	0,500	
6	KClO ₃	0,05	0,1	0,25	0,5	0,81	
		1,818	1,000	0,500	0,370	0,386	
7	NH ₄ Cl	0,01	0,1	0,16	0,5	1	
		7,143	0,909	0,625	0,303	0,333	
8	KI	0,05	0,1	0,16	0,5	1	
		1,504	0,806	0,543	0,217	0,147	
9	NaCl	0,01	0,05	0,16	0,5	1	
		8,547	1,818	0,651	0,278	0,217	
10	NaNO ₃	0,05	0,16	0,5	0,81	1	
		1,852	0,638	0,250	0,176	0,157	
11	KCl	0,01	0,05	0,16	0,5	1	
		50,000	11,111	0,521	0,204	0,132	
12	KNO ₃	0,05	0,16	0,5	0,81	1	
		1,538	0,539	0,213	0,154	0,139	
13	KCH ₃ COO	0,01	0,1	0,16	0,25	0,81	
		9,615	1,370	0,947	0,769	3,086	
14	LiCl	0,01	0,05	0,16	0,5	0,81	
		9,615	2,222	0,919	0,588	1,235	
15	AgNO ₃	0,05	0,1	0,25	0,5	1	
		1,818	1,000	0,500	0,357	0,500	
16	KClO ₃	0,01	0,1	0,16	0,5	1	
		7,937	1,000	0,694	0,370	0,500	
17	NH ₄ Cl	0,05	0,1	0,25	0,81	1	
		1,667	0,909	0,444	0,281	0,333	

Вариант	Вещество А	Характеристики					
18	KI	с, моль/л	0,05	0,1	0,25	0,5	1
		ρ, Ом · м	1,504	0,806	0,364	0,217	0,147
19	NaCl	с, моль/л	0,01	0,1	0,25	0,81	1
		ρ, Ом · м	8,547	0,962	0,455	0,220	0,217
20	NaNO ₃	с, моль/л	0,01	0,1	0,25	0,5	1
		ρ, Ом · м	8,621	0,971	0,435	0,250	0,157

СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ССЫЛОК

1. Степановских Е. И., Больщикова Т. П., Урицкая А. А. Расчет ионных равновесий : учеб. пособие. Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2007. 65 с. Режим доступа: http://study.urfu.ru/Aid/Publication/7302/1/Stepanovskih_Bolzchikova_Yrizckaua.pdf#1
2. Степановских Е. И., Брусницына Л. А., Алексеева Т. А. Физическая химия. Примеры решения задач : учеб.-метод. пособие. Екатеринбург : УрФУ, 2013. 107 с.
3. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия : учебник для вузов / под ред. А. Г. Стромберга. 6-е изд. М. : Высш. школа, 2006. 527 с.
4. Краснов К. С. Физическая химия : учеб. пособие для вузов : в 2-х кн. Кн. 2. Строение вещества. Термодинамика / под ред. К. С. Краснова. 3-е изд., испр. М. : Высш. школа, 2001. 512 с.
5. Еремин В. В. Основы физической химии. Теория и задачи : учеб. пособие для вузов. М. : Изд-во «Экзамен», 2005. 480 с.
6. Михайлов В. А., Сорокина О. В., Савинкова Е. В., Давыдова М. Н. Химическое равновесие : учеб. пособие / под ред. академика РАН А. Ю. Цивадзе. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 197 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. СПб. : Иван Федоров, 2003. 240 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Произведение растворимости малорастворимых соединений при 298 К

Твердая фаза	L , (моль/л) ^у	Твердая фаза	L , (моль/л) ^у
AgBr	$4,8 \cdot 10^{-13}$	Ca(COO) ₂	$2,57 \cdot 10^{-9}$
AgBrO ₃	$6,1 \cdot 10^{-5}$	Fe(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-15}$
AgCl	$1,73 \cdot 10^{-10}$	Hg ₂ Br ₂	$5,4 \cdot 10^{-23}$
AgCN	$1,6 \cdot 10^{-14}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,2 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ CO ₃	$6,15 \cdot 10^{-12}$	Hg ₂ SO ₄	$6,4 \cdot 10^{-7}$
AgI	$8,1 \cdot 10^{-17}$	Hg ₂ I ₂	$4,4 \cdot 10^{-29}$
AgIO ₃	$3,0 \cdot 10^{-8}$	Mg(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ CrO ₄	$4,7 \cdot 10^{-12}$	Ni(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-16}$
Ag ₂ SO ₄	$1,24 \cdot 10^{-5}$	PbBr ₂	$4,5 \cdot 10^{-6}$
Ag ₂ S	$4,23 \cdot 10^{-50}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₄	$1 \cdot 10^{-10}$	PbI ₂	$8,2 \cdot 10^{-9}$
BaCrO ₄	$2,4 \cdot 10^{-10}$	Pb(IO ₃) ₂	$2,6 \cdot 10^{-13}$
Ba(COO) ₂	$1,1 \cdot 10^{-7}$	PbF ₂	$2,7 \cdot 10^{-8}$
CaCO ₃	$3,7 \cdot 10^{-9}$	Pb(OH) ₂	$5,1 \cdot 10^{-16}$
CaF ₂	$3,4 \cdot 10^{-11}$	PbSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-8}$
CaHPO ₄	$1,4 \cdot 10^{-6}$	PbS	$6,2 \cdot 10^{-28}$
Ca(OH) ₂	$6,1 \cdot 10^{-6}$	Sr(COO) ₂	$1,6 \cdot 10^{-7}$
CaSO ₄	$1,7 \cdot 10^{-5}$	TlBr	$3,6 \cdot 10^{-6}$
CdCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-14}$	TlCl	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Cd(OH) ₂	$1,8 \cdot 10^{-14}$	TlI	$8,8 \cdot 10^{-8}$
Co(OH) ₂	$4,7 \cdot 10^{-16}$	Zn(OH) ₂	$4,9 \cdot 10^{-12}$
CuCl	$3,2 \cdot 10^{-7}$	ZnS	$1,9 \cdot 10^{-22}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Zn(COO) ₂	$2,75 \cdot 10^{-12}$
CuCO ₃	$2,36 \cdot 10^{-10}$	ZnCO ₃	$1,45 \cdot 10^{-11}$

2. Константы нестойкости некоторых соединений

Соединение	Общая константа нестойкости	Соединение	Общая константа нестойкости
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$8 \cdot 10^{-22}$	$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	$1 \cdot 10^{-24}$
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$	HgBr_4^{2-}	$1 \cdot 10^{-21}$
AuBr_2^-	$4 \cdot 10^{-13}$	HgCl_4^{2-}	$1,2 \cdot 10^{-15}$
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	$5 \cdot 10^{-39}$	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$4 \cdot 10^{-42}$
$\text{Au}(\text{CNS})_2^-$	$1 \cdot 10^{-23}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$1,86 \cdot 10^{-9}$
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$1,41 \cdot 10^{-19}$	PdCl_4^{2-}	$6 \cdot 10^{-14}$
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$7,56 \cdot 10^{-8}$	PtBr_4^{2-}	$3 \cdot 10^{-21}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$	PtCl_4^{2-}	$1 \cdot 10^{-16}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	$1,35 \cdot 10^{-11}$	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-18}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$3,46 \cdot 10^{-10}$

3. Ионное произведение воды K_w

T, K	$K_w \cdot 10^{14}$	T, K	$K_w \cdot 10^{14}$	T, K	$K_w \cdot 10^{14}$
273	0,1139	294	0,742	308	2,089
278	0,1846	295	0,802	313	2,918
283	0,2920	296	0,868	318	4,018
288	0,4505	297	0,948	323	5,474
291	0,5702	298	1,008	333	9,614
293	0,6809	303	1,469	373	59,0

4. Константы ионизации слабых кислот и оснований при 298 K

Название	Формула	K
Кислоты		
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	(1) $3,8 \cdot 10^{-5}$ (2) $5,2 \cdot 10^{-6}$
Азотноватистая	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	(1) $2 \cdot 10^{-8}$ (2) $2 \cdot 10^{-12}$
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Акриловая	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	$5,53 \cdot 10^{-5}$

Название	Формула	K
Аспарагиновая	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	(1) $1,26 \cdot 10^{-4}$ (2) $1 \cdot 10^{-10}$
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Борная	H_3BO_3	(1) $5,8 \cdot 10^{-10}$ (2) $1,8 \cdot 10^{-13}$ (3) $1,6 \cdot 10^{-14}$
<i>о</i> -бромбензойная	$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
<i>м</i> -бромбензойная	$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$
<i>п</i> -бромбензойная	$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Валериановая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Вольфрамовая	H_2WO_4	(1) $6,3 \cdot 10^{-3}$ (2) $2 \cdot 10^{-4}$
<i>d</i> -Винная	$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	(1) $1,04 \cdot 10^{-3}$ (2) $4,55 \cdot 10^{-5}$
Германиевая	H_2GeO_3	(1) $1,7 \cdot 10^{-9}$ (2) $1,9 \cdot 10^{-13}$
Гидрохинон	$n\text{-HOOC}_6\text{H}_4\text{OH}$	(1) $1,8 \cdot 10^{-10}$ (2) $4 \cdot 10^{-12}$
Гликолевая	HOCH_2COOH	$1,48 \cdot 10^{-4}$
Глицин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	(1) $4,54 \cdot 10^{-5}$ (2) $5,4 \cdot 10^{-6}$
Диметилмалоновая	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH})_2$	(1) $7,06 \cdot 10^{-5}$ (2) $8,72 \cdot 10^{-7}$
Дихлоруксусная	Cl_2CHCOOH	$5,6 \cdot 10^{-2}$
Изомасляная	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	$1,41 \cdot 10^{-5}$
Иодная (орто)	H_5IO_6	(1) $3,09 \cdot 10^{-2}$ (2) $7,08 \cdot 10^{-9}$ (3) $2,5 \cdot 10^{-13}$
Каприловая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$

Название	Формула	K
Лимонная	$(\text{HOOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$	(1) $7,45 \cdot 10^{-4}$ (2) $1,7 \cdot 10^{-5}$ (3) $4,0 \cdot 10^{-7}$
Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	(1) $1,2 \cdot 10^{-2}$ (2) $5,9 \cdot 10^{-7}$
Малоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	(1) $1,40 \cdot 10^{-3}$ (2) $2,01 \cdot 10^{-6}$
Масляная	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}$	$1,52 \cdot 10^{-5}$
<i>dl</i> -миндальная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
Молибденовая	H_2MoO_4	(1) $2,9 \cdot 10^{-3}$ (2) $1,4 \cdot 10^{-4}$
Молочная	$\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$
Муравьиная	HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$
Мышьяковая (орто)	H_3AsO_4	(1) $5,98 \cdot 10^{-3}$ (2) $1,05 \cdot 10^{-7}$ (3) $3,89 \cdot 10^{-12}$
<i>o</i> -нитробензойная	$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$
<i>м</i> -нитробензойная	$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
<i>п</i> -нитробензойная	$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
Нитроуксусная	$\text{O}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	(1) $3,1 \cdot 10^{-5}$ (2) $4,9 \cdot 10^{-6}$
Пропионовая	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$
Пирофосфорная	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	(1) $1,4 \cdot 10^{-1}$ (2) $1,1 \cdot 10^{-2}$ (3) $2,1 \cdot 10^{-7}$ (4) $4,1 \cdot 10^{-10}$
Салициловая	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	(1) $1,3 \cdot 10^{-3}$ (2) $2,6 \cdot 10^{-14}$
Себациновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	(1) $4,0 \cdot 10^{-5}$ (2) $6,0 \cdot 10^{-6}$

Название	Формула	K
Селенистая	H_2SeO_3	(1) $3,5 \cdot 10^{-3}$ (2) $5 \cdot 10^{-8}$
Селеноводородная	H_2Se	(1) $1,7 \cdot 10^{-4}$ (2) $1 \cdot 10^{-11}$
Сернистая	H_2SO_3	(1) $1,58 \cdot 10^{-2}$ (2) $6,31 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная	H_2S	(1) $6 \cdot 10^{-8}$ (2) $1 \cdot 10^{-14}$
Синильная	HCN	$5 \cdot 10^{-10}$
Теллуристая	H_2TeO_3	(1) $3 \cdot 10^{-3}$ (2) $2 \cdot 10^{-8}$
Теллуровая	H_2TeO_4	(1) $2,29 \cdot 10^{-8}$ (2) $6,46 \cdot 10^{-12}$
Трихлоруксусная	Cl_3CCOOH	$2,2 \cdot 10^{-2}$
Угольная	H_2CO_3	(1) $4,45 \cdot 10^{-7}$ (2) $4,69 \cdot 10^{-11}$
Уксусная	CH_3COOH	$1,754 \cdot 10^{-5}$
Фенилуксусная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$	$4,88 \cdot 10^{-5}$
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
Фосфорная (орто)	H_3PO_4	(1) $7,52 \cdot 10^{-3}$ (2) $6,31 \cdot 10^{-8}$ (3) $1,26 \cdot 10^{-12}$
Фтористо-водородная	HF	$6,61 \cdot 10^{-4}$
Фосфористая (орто)	H_3PO_3	(1) $1,6 \cdot 10^{-3}$ (2) $6,3 \cdot 10^{-7}$
о-Фталевая	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	(1) $1,1 \cdot 10^{-3}$ (2) $3,9 \cdot 10^{-6}$
Фумаровая	HOOCCH=CHCOOH	(1) $9,5 \cdot 10^{-4}$ (2) $4,2 \cdot 10^{-5}$
Хлорноватистая	HClO	$5,01 \cdot 10^{-8}$
Хлоруксусная	ClCH_2COOH	$1,38 \cdot 10^{-3}$

Название	Формула	K
Щавелевая	$(\text{COOH})_2$	(1) $5,4 \cdot 10^{-2}$ (2) $5,4 \cdot 10^{-5}$
Этилендиаминтетра-уксусная	$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 $ $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	(1) $1 \cdot 10^{-2}$ (2) $2,1 \cdot 10^{-3}$ (3) $6,9 \cdot 10^{-7}$ (4) $5,5 \cdot 10^{-11}$
<i>l</i> -яблочная	$\text{HOOCCH}(\text{OH})$ CH_2COOH	(1) $3,9 \cdot 10^{-4}$ (2) $7,8 \cdot 10^{-6}$
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	(1) $6,19 \cdot 10^{-5}$ (2) $2,30 \cdot 10^{-6}$
Основания		
Аммоний гидроксид	NH_4OH	$1,79 \cdot 10^{-5}$
Алюминий гидроокись	$\text{Al}(\text{OH})_3$	(3) $1,38 \cdot 10^{-9}$
Железо (II), гидроокись	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	(2) $1,3 \cdot 10^{-4}$
Железо (III), гидроокись	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	(2) $1,8 \cdot 10^{-11}$ (3) $1,35 \cdot 10^{-12}$
Кобальт, гидроокись	$\text{Co}(\text{OH})_2$	(2) $4 \cdot 10^{-5}$
Медь, гидроокись	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	(2) $3,4 \cdot 10^{-7}$
Никель, гидроокись	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	(2) $2,5 \cdot 10^{-5}$
Свинец, гидроокись	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	(2) $6 \cdot 10^{-7}$
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$3,8 \cdot 10^{-10}$
Аргинин	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$	(1) $1,1 \cdot 10^{-5}$ (2) $1,05 \cdot 10^{-12}$
Бензиламин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	$4,2 \cdot 10^{-5}$
Бутиламин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	$4 \cdot 10^{-4}$
Гидразин	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Гидроксиламин	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$9,33 \cdot 10^{-9}$
Гистидин	$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$	(1) $1,01 \cdot 10^{-8}$ (2) $6,3 \cdot 10^{-13}$
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5,12 \cdot 10^{-4}$

Окончание табл.

Название	Формула	K
Лизин	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	(1) $8,9 \cdot 10^{-6}$ (2) $1,52 \cdot 10^{-12}$
Метиламин	CH_3NH_2	$4,17 \cdot 10^{-4}$
Никотин	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$	(1) $1,05 \cdot 10^{-6}$ (2) $2,63 \cdot 10^{-11}$
<i>N</i> -бутилендиамин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	(1) $2,0 \cdot 10^{-4}$ (2) $3,4 \cdot 10^{-7}$
<i>N</i> -изопропилендиамин	$(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	(1) $4,2 \cdot 10^{-4}$ (2) $5,0 \cdot 10^{-7}$
<i>N</i> -метилэтилендиамин	$\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	(1) $2,51 \cdot 10^{-4}$ (2) $3,64 \cdot 10^{-7}$
<i>N</i> -пропилендиамин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	(1) $2,2 \cdot 10^{-4}$ (2) $3,5 \cdot 10^{-7}$
Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$

5. Предельная молярная электрическая проводимость ионов в водных растворах при 298 К

Для расчета подвижностей при других температурах нужно воспользоваться формулой $\lambda_{\text{o},T} = \lambda_{\text{o},298} [1 + \alpha(T - 298)]$.

Ион	$\lambda_{\text{o}} \cdot 10^4$, ($\text{См} \cdot \text{м}^2$)/моль	$\alpha \cdot 10^2$	Ион	$\lambda_{\text{o}} \cdot 10^4$, ($\text{См} \cdot \text{м}^2$)/моль	$\alpha \cdot 10^2$
Ag^+	61,9	1,94	Cl^-	76,4	1,94
Al^{3+}	63,0	2,1	ClO_3^-	64,6	2,12
Ba^{2+}	63,6	2,0	CN^-	78,0	2,0
Ca^{2+}	59,5	2,1	CO_3^{2-}	69,3	1,92
Cd^{2+}	54,0	2,0	CrO_4^{2-}	85,0	2,1
Co^{2+}	54,0	2,0	F^-	55,4	2,1
Cr^{3+}	67,0	2,0	HCO_3^-	44,5	2,0
Cu^{2+}	56,6	2,4	PO_4^{3-}	69,0	2,0
Fe^{2+}	53,5	2,4	I^-	76,8	1,92

Ион	$\lambda_o \cdot 10^4$, ($\text{См} \cdot \text{м}^2$)/моль	$\alpha \cdot 10^2$	Ион	$\lambda_o \cdot 10^4$, ($\text{См} \cdot \text{м}^2$)/моль	$\alpha \cdot 10^2$
Fe^{3+}	68,0	2,0	IO_3^-	41,0	2,4
H^+	349,8	1,42	NO_3^-	71,46	1,84
K^+	73,5	1,87	OH^-	198,3	1,96
Li^+	38,6	2,14	SO_4^{2-}	80,0	2,06
Mg^{2+}	53,0	2,18	HCOO^-	54,6	2,0
Mn^{2+}	53,5	2,5	CH_3COO^-	40,9	2,06
Na^+	50,1	2,08	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	35,8	2,0
NH_4^+	73,5	1,87	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$	32,6	2,0
Ni^{2+}	54,0	2,0	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}^-$	28,8	2,0
Pb^{2+}	70,0	1,78	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	32,3	2,0
Sr^{2+}	59,4	2,12	$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	39,8	2,0
Tl^+	74,7	1,76	$\text{CHCl}_2\text{COO}^-$	38,3	2,0
Zn^{2+}	54,0	1,85	CCl_3COO^-	36,6	2,0
Br^-	78,1	1,85	HOOC-COO^-	40,2	2,0
BrO_3^-	55,8	2,0	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	74,0	2,0

6. Значение параметра a в уравнении второго приближения теории Дебая — Хюккеля (эффективные диаметры молекул)

Электролит	a , нм	Электролит	a , нм	Электролит	a , нм
BaCl_2	0,45	KCl	0,41	MgSO_4	0,34
CaCl_2	0,52	KI	0,42	NaCl	0,44
CsNO_3	0,30	K_2SO_4	0,30	NaBr	1,05
HI	0,50	LaCl_3	0,59	Na_2SO_4	0,375
HBr	0,44	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	0,30	ZnCl_2	0,375

**7. Средние ионные коэффициенты активности
в разбавленных растворах при 298 К**

Электролит	Концентрация, моль/л							
	0,001	0,002	0,005	0,010	0,050	0,100	0,500	1,000
AgNO ₃	–	–	0,925	0,897	0,793	0,734	0,536	0,429
BaCl ₂	0,881	0,840	0,774	0,716	0,564	0,500	0,397	0,395
CaCl ₂	0,889	0,852	0,789	0,731	0,583	0,518	0,448	0,500
CdSO ₄	0,726	0,639	0,505	0,399	0,206	0,150	0,061	0,041
CuSO ₄	0,740	–	0,573	0,438	0,217	0,154	0,062	0,043
HCl	0,965	0,952	0,928	0,904	0,830	0,796	0,757	0,809
HBr	0,966	–	0,930	0,906	0,838	0,805	0,789	0,871
KCl	0,965	0,952	0,927	0,902	0,816	0,770	0,649	0,604
KBr	0,965	0,952	0,927	0,903	0,822	0,772	0,657	0,617
NaCl	0,965	0,952	0,928	0,903	0,822	0,778	0,681	0,657
NaBr	0,970	0,960	0,940	0,910	0,850	0,782	0,697	0,687
NaNO ₃	0,966	0,953	0,929	0,905	0,821	0,762	0,617	0,548
Na ₂ SO ₄	0,887	0,847	0,778	0,714	0,536	0,445	0,266	0,201
KI	0,952	–	0,928	0,903	0,820	0,778	0,676	0,645
Pb(NO ₃) ₂	0,880	–	0,760	0,690	0,460	0,405	0,170	0,110
ZnCl ₂	0,880	0,840	0,770	0,710	0,560	0,515	0,394	0,339
ZnSO ₄	0,700	0,608	0,477	0,387	0,202	0,150	0,063	0,043

**8. Значения средних ионных коэффициентов активности
некоторых соединений в водных растворах при 298 К
при больших концентрациях**

Вещество	Концентрация, моль/л			Вещество	Концентрация, моль/л		
	0,1	0,2	0,3		0,1	0,2	0,3
Ag(NO ₃) ₃	0,734	0,657	0,606	CuCl ₂	0,510	0,457	0,431
AlCl ₃	0,337	0,305	0,302	Cu(NO ₃) ₂	0,512	0,461	0,440
Al ₂ (SO ₄) ₃	0,0350	0,0255	0,0176	CuSO ₄	0,150	0,104	0,0829
BaBr ₂	0,517	0,469	0,450	FeCl ₂	0,520	0,475	0,456

Вещество	Концентрация, моль/л			Вещество	Концентрация, моль/л		
	0,1	0,2	0,3		0,1	0,2	0,3
BaCl ₂	0,508	0,450	0,425	FeCl ₃	0,325	0,280	0,263
CaBr ₂	0,532	0,491	0,481	MgBr ₂	0,542	0,512	0,511
CaCl ₂	0,518	0,472	0,555	MgCl ₂	0,528	0,488	0,476
Ca(NO ₃) ₂	0,488	0,429	0,397	Mg(NO ₃) ₂	0,522	0,480	0,467
CdCl ₂	0,228	0,1638	0,1329	MgSO ₄	0,150	0,107	0,0874
Cd(NO ₃) ₂	0,516	0,467	0,445	MnCl ₂	0,518	0,471	0,452
CdSO ₄	0,150	0,103	0,0822	MnSO ₄	0,150	0,105	0,0842
CoCl ₂	0,523	0,507	0,503	NiCl ₂	0,523	0,479	0,463
CoI ₂	0,560	0,540	0,550	NiSO ₄	0,150	0,105	0,0841
Co(NO ₃) ₂	0,521	0,474	0,455	Pb(NO ₃) ₂	0,405	0,316	0,267
CrCl ₃	0,331	0,298	0,294	ZnCl ₂	0,518	0,465	0,435
Cr(NO ₃) ₃	0,319	0,285	0,279	Zn(NO ₃) ₂	0,530	0,487	0,472
Cr ₂ (SO ₄) ₃	0,0458	0,030	0,0238	ZnSO ₄	0,150	0,104	0,0835

9. Термодинамические свойства некоторых соединений и ионов в водных растворах

$\Delta h_{\text{обр}, 298}^{\circ}$, $\Delta g_{\text{обр}, 298}^{\circ}$ — стандартные мольные изменения энтальпии и энергии Гиббса при образовании данного вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при 101,325 кПа (1 атм) и при выбранной температуре 298 К.

s_{298}° — стандартная мольная энтропия чистого вещества при 298 К.

Вещество	$\Delta h_{\text{обр}, 298}^{\circ}$, кДж/моль	s_{298}° , Дж/(моль · К)	$\Delta g_{\text{обр}, 298}^{\circ}$, кДж/моль
Ag	0	42,55	0
Ag ⁺ _(p-p)	105,9	73,93	77,11
AgBr	-100,42	107,11	-97,02
AgCl	-126,78	96,23	-109,54
Ag ₂ SO ₄	-715,88	200,00	-617,36
Ba	0	64,9	0
Ba ²⁺ _(p-p)	-538,36	13,0	-560,7

Вещество	$\Delta h_{\text{обр}, 298}^{\circ}$, кДж/моль	s_{298}° , Дж/(моль · К)	$\Delta g_{\text{обр}, 298}^{\circ}$, кДж/моль
$\text{Br}_{(\text{p-p})}^{-}$	-121,5	82,84	-104,04
$\text{Cl}_{(\text{p-p})}^{-}$	-167,07	56,74	-131,29
Ca	0	41,62	0
$\text{Ca}_{(\text{p-p})}^{2+}$	-542,96	-55,2	-553,04
Cd	0	51,76	0
$\text{Cd}_{(\text{p-p})}^{2+}$	-75,31	-70,92	-77,63
Co	0	30,04	0
$\text{Co}_{(\text{p-p})}^{2+}$	-56,61	-110,46	-51,5
Cu	0	33,14	0
$\text{Cu}_{(\text{p-p})}^{2+}$	66,94	-92,72	65,56
$\text{Cu}_{(\text{p-p})}^{+}$	71,5	39,3	50,2
CuCl	-137,24	87,02	-118,09
Fe	0	27,15	0
$\text{Fe}_{(\text{p-p})}^{2+}$	-87,86	-113,39	-84,88
$\text{Fe}_{(\text{p-p})}^{3+}$	-47,7	-293,3	-10,54
H_2	0	130,52	0
$\text{H}_{(\text{p-p})}^{+}$	0	0	0
Hg	0	75,90	0
Hg_2Br_2	-207,07	217,70	-181,35
Hg_2Cl_2	-265,06	192,76	-210,81
Hg_2SO_4	-744,65	200,71	-625,51
Mg	0	32,55	0
$\text{Mg}_{(\text{p-p})}^{2+}$	-461,96	-118,0	-456,0
Mn	0	31,76	0
$\text{Mn}_{(\text{p-p})}^{2+}$	-218,8	-79,9	-223,4
Ni	0	29,86	0
$\text{Ni}_{(\text{p-p})}^{2+}$	-64,0	-123,0	-64,4
Pb	0	64,81	0

Вещество	$\Delta h_{\text{обр}, 298}^{\circ}$, кДж/моль	s_{298}° , Дж/(моль · К)	$\Delta g_{\text{обр}, 298}^{\circ}$, кДж/моль
$\text{Pb}^{2+}_{(\text{p-p})}$	1,63	21,3	-24,31
PbBr_2	-282,42	161,75	-265,94
PbCl_2	-359,82	135,98	-314,56
PbSO_4	-920,48	148,57	-813,07
$\text{SO}_4^{2-}_{(\text{p-p})}$	-909,26	18,2	-743,99
Sn	0	51,55	0
$\text{Sn}^{2+}_{(\text{p-p})}$	-10,23	-25,26	-26,24
Zn	0	41,63	0
$\text{Zn}^{2+}_{(\text{p-p})}$	-153,64	-110,62	-147,16

10. Стандартные электродные потенциалы при 298 К

Справочные данные представлены согласно латинскому алфавиту названий химических элементов

Электрод	Реакция	ε° , В
Ag — Au		
Ag^+, Ag	$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	+0,799
$\text{Ag}, \text{AgBr}, \text{Br}^-$	$\text{AgBr} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,071
$\text{Ag}, \text{AgCl}, \text{Cl}^-$	$\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222
$\text{Ag}, \text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2e \rightarrow 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	+0,654
$\text{Ag}, \text{AgIO}_3, \text{IO}_3^-$	$\text{AgIO}_3 + e \rightarrow \text{Ag} + \text{IO}_3^-$	+0,354
$\text{Ag}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4, \text{CrO}_4^{2-}$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	+0,446
$\text{Ag}, \text{AgI}, \text{I}^-$	$\text{AgI} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,152
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+, \text{Ag}$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + e \rightarrow \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0,375
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-, \text{Ag}$	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e \rightarrow \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,310
$\text{Al}^{3+}, \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Al}$	-1,662
$\text{H}^+, \text{H}_3\text{AsO}_4, \text{HAsO}_2 (\text{Pt})$	$2\text{H}^+ + \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2e \rightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,560
$\text{Au}(\text{CN})_2^-, \text{Au}$	$\text{Au}(\text{CN})_2^- + e \rightarrow \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,600
$\text{Au}(\text{CNS})_2^-, \text{Au}$	$\text{Au}(\text{CNS})_2^- + e \rightarrow \text{Au} + 2\text{CNS}^-$	+0,690
AuBr_2, Au	$\text{AuBr}_2^- + e \rightarrow \text{Au} + 2\text{Br}^-$	+0,960

Электрод	Реакция	ε° , В
$\text{Au}^{3+}, \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Au}$	+1,498
Au^+, Au	$\text{Au}^+ + e \rightarrow \text{Au}$	+1,700
Ba — Cr		
$\text{Ba}^{2+}, \text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ba}$	-2,905
$\text{Ba}, \text{Ba}(\text{OH})_2, \text{OH}^-$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2e \rightarrow \text{Ba} + 2\text{OH}^-$	-2,81
$\text{H}^+, \text{CH}_3\text{COH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{Pt})$	$\text{CH}_3\text{COH} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	+0,230
$\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 (\text{Pt})$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	+0,699
$\text{Ca}^{2+}, \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ca}$	-2,866
$\text{Ca}, \text{Ca}(\text{OH})_2, \text{OH}^-$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2e \rightarrow \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	-3,02
$\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$	-0,403
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}, \text{Cd}$	$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2e \rightarrow \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-0,900
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}, \text{Cd}$	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,590
$\text{Cd}, \text{CdS}, \text{S}^{2-}$	$\text{CdS} + 2e \rightarrow \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	-1,175
$\text{Cd}, \text{Cd}(\text{OH})_2, \text{OH}^-$	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,809
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} (\text{Pt})$	$\text{Ce}^{4+} + e \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1,610
Cl_2, Cl^-	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl}^-$	+1,360
$\text{Co}^{2+}, \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co}$	-0,277
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}, \text{Co}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co} + 6\text{NH}_3$	-0,422
$\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Co}^{3+} + e \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,810
$\text{Cr}^{2+}, \text{Cr}$	$\text{Cr}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cr}$	-0,913
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Cr}^{3+} + e \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,408
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Cr}$	-0,744
$\text{H}^+, \text{HCrO}_4^-, \text{Cr}^{3+} (\text{Pt})$	$\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3e \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,300
Cu — Fe		
$\text{Cu}, \text{CuCl}, \text{Cl}^-$	$\text{CuCl} + e \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}^-$	+0,137
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	+0,337
Cu^+, Cu	$\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$	+0,521
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-, \text{Cu}$	$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + e \rightarrow \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,430
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}, \text{Cu}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0,110

Электрод	Реакция	ϵ° , В
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, Cu	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,050
CuBr_2^- , Cu	$\text{CuBr}_2^- + e \rightarrow \text{Cu} + 2\text{Br}^-$	+0,050
Cu, Cu_2S , S^{2-}	$\text{Cu}_2\text{S} + 2e \rightarrow 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,930
Cu, CuI, I^-	$\text{CuI} + e \rightarrow \text{Cu} + \text{I}^-$	-0,185
Cu^{2+} , Cu^+ (Pt)	$\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,153
Fe^{2+} , Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}$	-0,440
Fe^{2+} , Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}$	-0,036
Fe^{3+} , Fe^{2+} (Pt)	$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (Pt)	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+ 0,36
Fe, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, OH^-	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e \rightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,877
Fe, FeCO_3 , CO_3^{2-}	$\text{FeCO}_3 + 2e \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,756
Fe, FeS, S^{2-}	$\text{FeS} + 2e \rightarrow \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	-0,950

H₂ — I₂

H^+ , H_2	$\text{H}^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$	0,000
H_2 , OH^-	$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
Hg_2^{2+} , Hg	$\frac{1}{2} \text{Hg}_2^{2+} + e \rightarrow \text{Hg}$	+0,798
Hg^{2+} , Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Hg}$	+0,854
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$, Hg	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2e \rightarrow \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,370
HgBr_4^{2-} , Hg	$\text{HgBr}_4^{2-} + 2e \rightarrow \text{Hg} + 4\text{Br}^-$	+0,210
HgCl_4^{2-} , Hg	$\text{HgCl}_4^{2-} + 2e \rightarrow \text{Hg} + 4\text{Cl}^-$	+0,480
Hg, Hg_2I_2 , I^-	$\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{I}_2 + e \rightarrow \text{Hg} + \text{I}^-$	-0,040
Hg, Hg_2Br_2 , Br^-	$\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Br}_2 + e \rightarrow \text{Hg} + \text{Br}^-$	+0,140
Hg, Hg_2Cl_2 , Cl^-	$\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Hg} + \text{Cl}^-$	+0,268
Hg, Hg_2SO_4 , SO_4^{2-}	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0,615
I_2^{B} , I^-	$\frac{1}{2} \text{I}_2 + e \rightarrow \text{I}^-$	+0,536
H^+ , IO_3^- , I_2 (Pt)	$6\text{H}^+ + \text{IO}_3^- + 5e \rightarrow \frac{1}{2} \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,195

Mg — O₂

Mg^{2+} , Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mg}$	-2,363
Mg, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, OH^-	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e \rightarrow \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,69

Электрод	Реакция	ϵ° , В
Mn^{2+} , Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mn}$	-1,180
Mn, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, OH^-	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2e \rightarrow \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1,55
MnO_4^- , OH^- , MnO_2 (Pt)	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightarrow 4\text{OH}^- + \text{MnO}_2$	+0,588
H^+ , MnO_2 , Mn^{2+} (Pt)	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,230
H^+ , MnO_4^- , Mn^{2+} (Pt)	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,510
H^+ , MnO_4^- , MnO_2 (Pt)	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,695
Ni^{2+} , Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$	-0,250
Ni, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, OH^-	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e \rightarrow \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0,720
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, Ni	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni} + 6\text{NH}_3$	-0,480
O_2 , OH^-	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 2\text{OH}^-$	+0,401
H^+ , O_2 (Pt)	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
Pb — Pt		
Pb^{2+} , Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
Pb, PbS , S^{2-}	$\text{PbS} + 2e \rightarrow \text{Pb} + \text{S}^{2-}$	-0,930
Pb, PbCO_3 , CO_3^{2-}	$\text{PbCO}_3 + 2e \rightarrow \text{Pb} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,506
Pb, PbI_2 , I^-	$\text{PbI}_2 + 2e \rightarrow \text{Pb} + \text{I}^-$	-0,365
Pb, PbSO_4 , SO_4^{2-}	$\text{PbSO}_4 + 2e \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,359
Pb, PbBr_2 , Br^-	$\text{PbBr}_2 + 2e \rightarrow \text{Pb} + \text{Br}^-$	-0,284
Pb, PbCl_2 , Cl^-	$\text{PbCl}_2 + 2e \rightarrow \text{Pb} + \text{Cl}^-$	-0,268
H^+ , PbO_2 , Pb^{2+} (Pt)	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
PtBr_4^{2-} , Pt	$\text{PtBr}_4^{2-} + 2e \rightarrow \text{Pt} + 4\text{Br}^-$	+0,580
PdCl_4^{2-} , Pd	$\text{PdCl}_4^{2-} + 2e \rightarrow \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	+0,640
PtCl_4^{2-} , Pt	$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e \rightarrow \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	+0,730
Pd^{2+} , Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pd}$	+0,830
Pt^{2+} , Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pt}$	+1,200
S — Zn		
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, SO_4^{2-} (Pt)	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,010
Sn^{4+} , Sn^{2+} (Pt)	$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,150

Окончание табл.

Электрод	Реакция	ϵ° , В
Sn^{2+} , Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sn}$	-0,136
V^{3+} , V^{2+} (Pt)	$\text{V}^{3+} + e \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0,255
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, Zn	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2e \rightarrow \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,260
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, Zn	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,030
Zn^{2+} , Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
Zn, ZnS, S^{2-}	$\text{ZnS} + 2e \rightarrow \text{Zn} + \text{S}^{2-}$	-1,405
Zn, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, OH^-	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e \rightarrow \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,245
Zn, ZnCO_3 , CO_3^{2-}	$\text{ZnCO}_3 + 2e \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1,060

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
1. Ионные системы.....	4
1.1. Общие сведения.....	4
1.2. Сольватация ионов.....	8
1.3. Средняя ионная активность и коэффициент активности.....	18
1.4. Основные положения теории Дебая — Хюккеля.....	25
1.5. Примеры решения задач.....	31
1.6. Многовариантные задачи.....	42
2. Ионные равновесия.....	50
2.1. Теория электролитической диссоциации.....	50
2.2. Протолитическая теория.....	59
2.3. Принципы расчета ионных равновесий в гомогенных системах.....	65
2.4. Особенности расчета ионных равновесий при задаваемом исследователем определенном параметре.....	67
2.5. Особенности расчета гетерогенных ионных равновесий.....	76
2.6. Примеры решения задач.....	79
2.7. Многовариантные задачи.....	108
3. Электрохимические цепи.....	119
3.1. Фундаментальное уравнение Гиббса для ионных систем.....	119
3.2. Обратимые гальванические элементы.....	120
3.3. Электродный потенциал.....	124
3.4. Влияние различных факторов на электродный потенциал.....	128
3.5. Вычисление ЭДС гальванического элемента.....	129
3.6. Примеры решения задач.....	131
3.7. Многовариантные задачи.....	158

4. Неравновесные явления в растворах электролитов.....	176
4.1. Удельная и эквивалентная электрические проводимости.....	176
4.2. Примеры решения задач.....	180
4.3. Многовариантные задачи для расчетных работ.....	190
Список библиографических ссылок.....	199
Приложения.....	200

Учебное издание

Степановских Елена Ивановна
Виноградова Татьяна Владимировна
Брусницына Людмила Александровна

ИОННЫЕ СИСТЕМЫ: РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ

Учебно-методическое пособие

Заведующий редакцией	<i>М. А. Овечкина</i>
Редактор	<i>Е. Е. Крамаревская</i>
Корректор	<i>Е. Е. Крамаревская</i>
Компьютерная верстка	<i>В. К. Матвеев</i>

Подписано в печать 16.05.2018 г. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 12,78.
Уч.-изд. л. 10,5. Тираж 50 экз. Заказ 59.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

Для заметок

